1,2-1',2'-Tetrathiafulvalene und 1,2-Dithiol-3-thionoxide
Reaktionen von 1,2-Dithiol- und Isothiazol-Verbindungen mit Cyclopropen(thi)onen

Eike Meinetsberger

1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547009_0023

1,2-1',2'-Tetrathiafulvalene und 1,2-Dithiol-3-thionoxide

Reaktionen von 1,2-Dithiol- und Isothiazol-Verbindungen mit Cyclopropen(thi)onen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Eike Meinetsberger

aus Meerane

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Behringer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 31.1.1979

Druck: Steinbauer & Rau, 8000 München 2

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1971 bis November 1977 am Institut für organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Hans Behringer

durchgeführt.
Meinem verehrten Lehrer danke ich für die zahlreichen wertvollen Anregungen und für das mir entgegengebrachte Wohlwollen.

Für die stets rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren bin ich den Damen und Herren der mikroanalytischen, physikalischen und massenspektrometrischen Labors zu Dank verpflichtet.

Den Damen und Herren, die im Rahmen ihres Forschungspraktikums an den Untersuchungen dieser Arbeit beteiligt waren, besonders aber auch Frl. Agnes Schöffer, möchte ich für ihre experimentelle Mitarbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Allgemeiner Teil	7
I.	1,2-1',2'-Tetrathiafulvalene, "1,2-TTF" 3	7
I.1.	Syntheseversuche	7
I.1.1.	Synthesen der 1,2-Trithione 8 und der 1,2-Dithiolium-Salze 9 und 20 als Ausgangsverbindungen	7
I.1.2.	Deprotonierung von 1,2-Dithiolium-Salzen 9	16
I.1.2.1.	Deprotonierung von 9 mit tertiären Aminen	16
I.1.2.2.	Vorschläge zum Mechanismus der Deprotonierung von 9	22
I.1.2.3.	Reaktion von 9k mit Morpholino-cyclohexen	31
I.1.3.	Thermolyse von Salzen der 1,2-Dithiolon-3-tosylhydrazone (61)	38
I.1.3.1.	Synthese der Tosylhydrazone 61 und ihrer Alkalisalze 62	39
I.1.3.2.	Thermolysen von 62	41
I.1.3.3.	Thermolyse von 62h in Anwesenheit von Elektrophilen	43
I.1.3.4.	Photolyse von 62h	44
I.1.3.5.	Diskussion der Ergebnisse	44
I.1.4.	Entschwefelungen von 1,2-Trithionen 8	45
I.1.4.1.	Vorbemerkungen	45
I.1.4.2.	Entschwefelungen von 8 mit Phosphorverbindungen	47

		Seite
I.1.4.3.	Entschwefelungen mit Kupferstaub	49
I.1.5.	Schwefelungen von Desaurinen 6	50
I.1.6.	Synthese und Thermolyse von 3-Iod-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-iodid (75k)	55
I.1.6.1.	Synthese von 75k	55
I.1.6.2.	Thermolyse von 75k	56
I.1.7.	Umsetzung des 3-Chlor-1,2-dithiolium-chlorids 20k mit Azid-Ionen	57
I.2.	Synthesen der 1,2-1',2'-Tetrathiafulvalene 3	61
I.2.1.	3 durch reduktive Kupplung der Salze 20	61
I.2.1.1.	Mit Zink oder Silber	61
I.2.1.2.	Mit Titan(III)-chlorid	64
I.2.1.3.	Chemismus der Kupplungsreaktionen	67
I.2.2.	3 durch Dehydrierung von Bi-(1,2-dithiol-3-ylen) 92	70
I.2.2.1.	Synthesen von 92	70
I.2.2.2.	Dehydrierungen von 92	72
I.2.3.	3 durch Kupplung von 3-Methylthio-1,2-dithiolium-Salzen 60 mit Zink und Brom	75
I.3.	Eigenschaften und Reaktionen der 1,2-1',2'-tetrathiafulvalene 3	78
I.3.1.	Struktur und spektroskopische Eigenschaften	78
I.3.1.1.	Struktur der 1,2-TTF 3	78
I.3.1.2.	Eigenschaften und Spektren von 3	80
I.3.2.	Reaktionen der 1,2-TTF 3	83
I.3.2.1.	Allgemeines	83

		Seite
I.3.2.2.	Thermolyse von 3k	85
I.3.2.3.	Cis-trans-Isomerie der 1,2-TTF 3	85
I.3.2.4.	Umsetzungen der 1,2-TTF 3 mit Elektrophilen	88
I.3.2.5.	Umsetzungen von 3k mit Phosphinen und Phosphiten	108
I.3.2.6.	Schlußbemerkung zu Teil I	110
II.	1,2-Dithiol-3-thionoxide 10	111
II.1.	Allgemeines	111
II.2.	Synthesen der Verbindungen 10	112
II.3.	Eigenschaften und Struktur von 10	113
II.3.1.	Eigenschaften von 10	113
II.3.2.	Struktur von 10	114
II.3.2.1.	Zur Frage der syn-anti-Isomerie bei den Sulfinen 10	115
II.4.	Reaktionen des 4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-thionoxids (10k)	118
II.4.1.	Thermolyse von 10k	118
II.4.1.1.	Durchführung und Ergebnisse	118
II.4.1.2.	Diskussion der Ergebnisse	120
II.4.2.	Versuche zur Herstellung des Sulfens 14k und eines Derivats	123
II.4.2.1.	Allgemeines	123
II.4.2.2.	Versuche zur Synthese von 14k	125
II.4.2.3.	Versuche zur Synthese eines stickstoffhaltigen Derivats von 14k	130

		Seite
II.4.3.	Umsetzungen von 10k mit Acetylenen und Olefinen	133
II.4.3.1.	Allgemeines	133
II.4.3.2.	Umsetzungen von 10k mit elektronenarmen Acetylenen	134
II.4.3.3.	Umsetzungen von 10k mit Reagenzien mit elektronenreichen Mehrfachbindungen	136
II.4.4.	Umsetzungen von 10k mit Metallchloriden und -komplexen	145
II.4.4.1.	Umsetzung von 10k mit Metallchloriden	146
II.4.4.2.	Umsetzung von 10k mit Tetrakis-triphenylphosphin-platin(0)	146
II.4.5.	Umsetzung von 10k mit Kaliumhydroxid	147
III.	Reaktionen von Cyclopropenonen und Cyclopropenon - Derivaten mit Dithiol- und Isothiazol-Verbindungen	148
III.1.	Umsetzungen von 1,2-Trithionen 8 mit Diphenylcyclopropenthion 27a	148
III.1.1.	Umsetzungen von 27a mit den 1,2-Trithionen 8k und 8j	148
III.2.	Umsetzungen von 1,2-Trithionen 8 mit Cyclopropenonen	151
III.2.1.	Umsetzungen von diarylsubstituierten Cyclopropenonen mit in 4- und 5-Stellung disubstituierten 1,2-Trithionen 8	152
III.2.2.	Strukturen der Produkte	155
III.2.3.	Zur Bildungsweise der Produkte	159

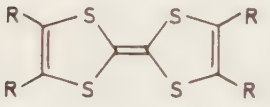
		Seite
III.2.3.1.	Vorschläge für Mechanismen der Thieno-[3,2-b]thiophen-Bildung	159
III.2.3.2.	Bildungsweise der Addukte 188	165
III.2.4.	Reaktionsablauf bei Variation der Substituenten in Trithion- und Cyclopropenon-Komponenten	167
III.2.4.1.	Umsetzungen von Methyl-phenyl-cyclopropenon (203) mit Trithionen 8	167
III.2.4.2.	Umsetzung von Di-t-butyl-cyclopropenon mit 1,2-Trithion 8k	168
III.2.4.3.	Umsetzungen von Cyclopropenonen mit mono- und unsubstituierten 1,2-Trithionen	169
III.2.4.4.	Umsetzung von Diphenylcyclopropenon 186a mit Trithion 8m	171
III.3.	Umsetzungen von Cyclopropenonen mit 1,2-Dithiol-Verbindungen vom Typ 212	172
III.3.1.	Umsetzungen von Cyclopropenonen mit 3-Imino-1,2-dithiolen 213	172
III.3.2.	Umsetzungen von Cyclopropenon 186a mit 3-Methylen-1,2-dithiolen 220	175
III.3.2.1.	Synthesen von 220b und 220d	176
III.3.2.2.	Umsetzungen von 186a mit den Verbindungen 220	177
III.4.	Umsetzungen von Cyclopropenonen mit stickstoffhaltigen Heterocyclen	178
III.4.1.	Umsetzung von 186a mit 5-Phenyl-1,2,4-dithiazol-3-thion (224)	179
III.4.2.	Umsetzungen von Cyclopropenonen mit Isothiazolin-thionen	180

		Seite
III.4.2.1.	Reaktion von 186a mit 2-Benzyl-4-methyl-3-phenyl-isothiazolin-5-thion (226a)	181
III.4.2.2.	Umsetzungen von Cyclopropenonen mit den Isothiazolin-thionen 226a und 226b	182
III.4.2.3.	Umsetzung von 186a mit dem Isothiazolin-thion 237	184
C	Experimenteller Teil	186
D	Zusammenfassung	329
E	Literaturverzeichnis	335

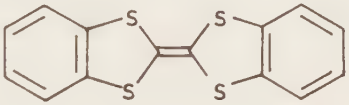
A

Einleitung und Aufgabenstellung

1,3-1',3'-Tetrathiafulvalene 1[+)] sind seit 1926 bekannt[1]. W.R.H. HURTLEY und S. SMILES synthetisierten das Benzoderivat 1a aus o-Dimercaptobenzol und Oxalylchlorid Größeres Interesse erregte diese Substanzklasse jedoch erst, nachdem die außergewöhnlich hohe anisotrope Leitfähigkeit ihrer Donor-Acceptorkomplexe, die sie mit Tetracyanochinodimethan 2 bilden, entdeckt wurde [2]. Vertreter der zu 1 isomeren 1,2-1',2'-Tetrathiafulvalene 3[+)] waren zu Beginn dieser Arbeit noch unbekannt.

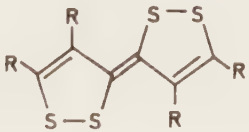


1[+)]



1a

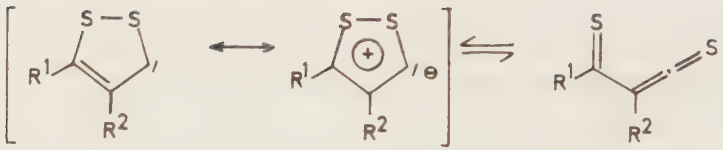
2



3[+)]

Formal kann man die Tetrathiafulvalene 3 als "Dimere" der 3-Carbena-1,2-dithiole 4 auffassen. Für letztere erscheint eine "Ring-Ketten-Tautomerie" mit Thioxo-thioketenen 5 gut möglich (4 ⇌ 5).

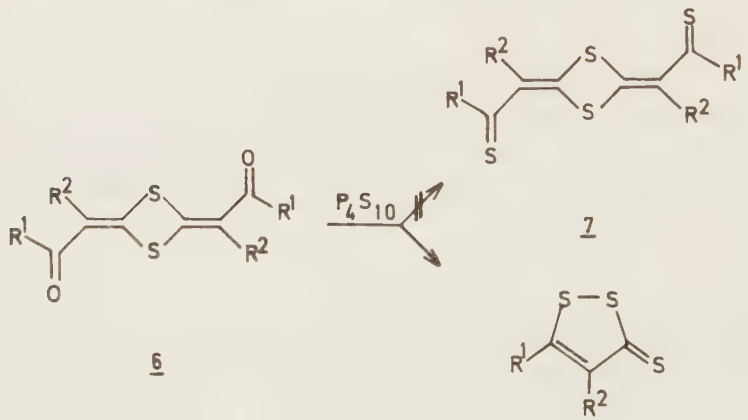
+) In den folgenden Abschnitten werden die Verbindungen 1 mit "1,3-TTF", die Substanzen 3 mit "1,2-TTF" bezeichnet.



4 5

Thioketene [3] liegen aber für gewöhnlich als "Dimere" mit 1,3-Dithietan-Struktur vor. Für diejenigen von 5 wäre dann die von 2,4-Bis-(2-thioxo-ethyliden)-1,3-dithietanen 7 zu erwarten. Derartige Tetrasulfide sind zwar bis jetzt noch nicht hergestellt worden, wohl aber ihre Di-Oxo-isologen, die allbekannten "Desaurine" 6.

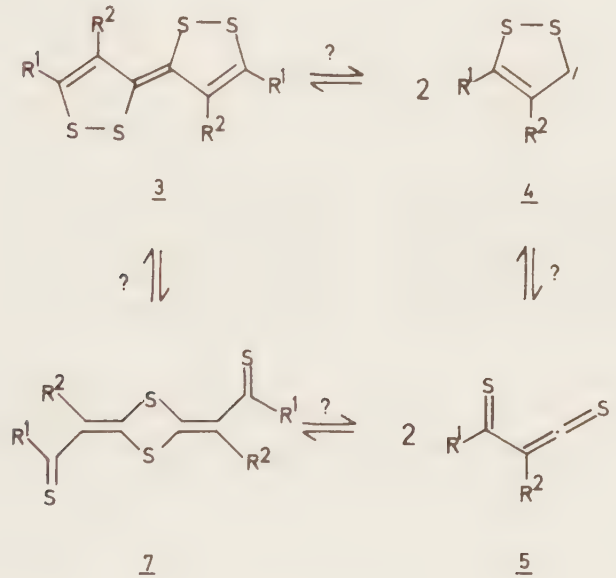
Naheliegende Versuche, die Oxogruppen von 6 mit P_4S_{10} in Thioxo-Gruppen umzuwandeln [4], lieferten jedoch 1,2-Dithiol-3-thione 8, die sogenannten "Trithione". Man kann sie sich über intermediär gebildete 7 bzw. ihre "Monomeren" 5 entstanden denken, die dann elementaren Schwefel (der meist im P_4S_{10} enthalten ist) aufnehmen.



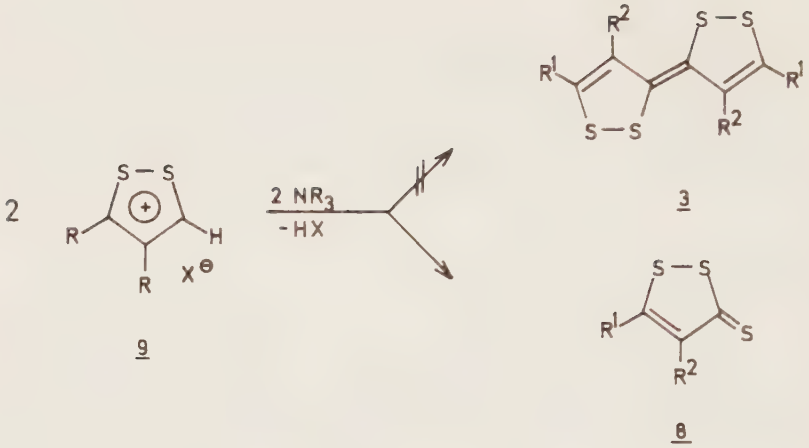
6 7 8

Ziel dieser Arbeit war es, Vertreter der Substanzklasse 3 zu synthetisieren und ihre Eigenschaften zu untersuchen, insbesondere im Vergleich mit den isomeren 1,3-1',3'-Tetrathiafulvalenen 1. Reizvoll erschien es auch der Frage nachzugehen, ob sich Hinweise auf die oben vermuteten Zusammenhänge (siehe Schema I) erbringen lassen würden.

Schema I

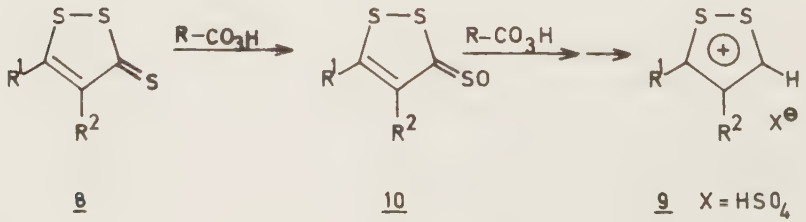


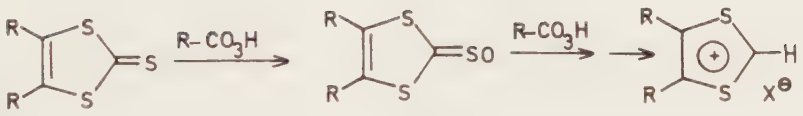
Bei früheren Versuchen[5,6,7] - in Anlehnung an eine Methode zur Herstellung von 1,3-TTF - durch Deprotonierung von 1,2-Dithiolium-Kationen 9 zu den 1,2-Isomeren 3 zu gelangen, waren lediglich 1,2-Dithiol-3-thione 8 erhalten worden. Die Parallele zur 1,2-Trithion-Entstehung bei der erwähnten Schwefelungsreaktion der Desaurine 6 mußte auffallen.



Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit den noch kaum untersuchten 1,2-Dithiol-3-thionoxiden 10. Ein Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse wurde bei einem Versuch isoliert, der in Beziehung zur Darstellung der 1,2-TTF 3 stand (vergl. S.43).

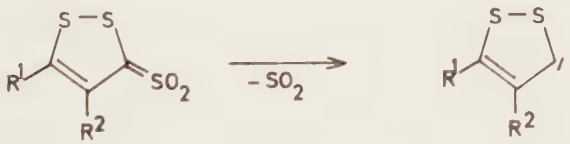
Sehr wahrscheinlich sind Thionoxide allgemein die ersten Zwischenstufen bei der zur präparativen Darstellung von 1,2- und 1,3-Dithiolium-Salzen 9 und 13 benutzten Persäure-Oxidation von 1,2-Dithiol-3-thionen ("Trithionen") 8 [8] und 1,3-Dithiol-2-thionen ("Isotrithionen") 11 [9].





11 12 13 X = HSO_4

Die Aussicht, die nächste Oxydationsstufe, das "Sulfen" 14, in die Hand zu bekommen, ließ eine nähere Untersuchung von 10 interessant erscheinen. Da 14 als potentieller Generator für das Carben 4 angesehen werden kann, ist ein innerer Zusammenhang mit dem ersten Teil der Arbeit gegeben.

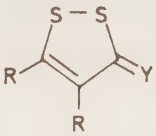


14 4

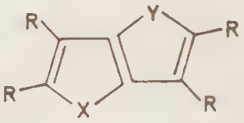
Im dritten Teil der Arbeit sind die Ergebnisse einer Untersuchung der Reaktion von Cyclopropenonderivaten 15 (X = O,S,N-R) mit 1,2-Dithiolonderivaten 16 (Y = O,S,N-R) niedergelegt. Ein Addukt der Komponenten 15 (X = S) und 16 (Y = S) muß nämlich ein entsprechendes Strukturisomeres von 3 bzw. 7 sein, wobei ein Übergang des ersteren in eines der letzteren möglich erschien.

Wie u.a. gefunden wurde, entstehen bei den Reaktionen von Thioxoderivaten 15 (X = S) und 16 (Y = S) unter Eliminierung von 2 Atomen Schwefel, Thieno[3,2-b] thiophene 17 (X = Y = S), die bemerkenswerterweise auch bei der Thermolyse der 1,2-TTF 3 gebildet werden.

15



16



17

Verläuft die Reaktion mit anderen Derivaten von 15 und 16 (X bzw. Y = O,S,N-R) analog, so wäre durch Variation von X und Y eine Reihe von kondensierten Heterocyclen des Typs 17 zugänglich.

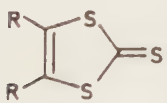
B

Allgemeiner Teil

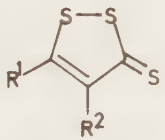
I. 3-(1,2-Dithiol-3-yliden)-1,2 -dithiole 3 ["1,2-1',2'-Tetrathiafulvalene",("1,2-TTF")]

I.1. Syntheseversuche

Seit Entdeckung der hohen Leitfähigkeit der Donor-Acceptor-Komplexe von 1,3-1',3'-Tetrathiafulvalenen mit Tetracyanochinodimethan, wurden viele neue Synthesewege für 1,3-TTF-Donoren 1 erschlossen. Eine Übersicht geben M. NARITA und C.U. PITTMAN jr.[10] Es lag nahe diese Syntheseprinzipien für die Darstellung der 1,2-TTF 3 heranzuziehen. Da bei den meisten dieser Synthesen 1,3-Dithiol-2-thione 11 als Ausgangssubstanzen verwendet werden, war es notwendig, eine Reihe von 1,2-Dithiol-3-thionen ("Trithione") 8 sowie verschiedene Derivate davon herzustellen.



11



8

I.1.1. Darstellung der 1,2-Dithiol-3-thion-Vorstufen 8

In Tabelle 1 sind die verwendeten Trithione 8 aufgeführt:

Tabelle 1

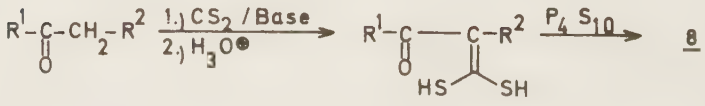
Trithion	R^1	R^2	Literatur
8a	H	H	11, a)
8b	CH_3	H	a)
8c	H	CH_3	a)
8d	CH_3	CH_3	12[b], a)
8e	CH_2-CH_2-CH_2-CH_2		a)
8f	CH=CH-CH=CH		13
8g	H	C_6H_5	14
8h	C_6H_5	H	15
8i	CH_3	C_6H_5	a)
8j	C_6H_5	CH_3	16[b], 17, a)
8k	C_6H_5	C_6H_5	16[b], 17, a)
8l	p-CH_3O-C_6H_4	H	14
8m	C_6H_5	Br	18

a) nach eigenen Vorschriften hergestellt

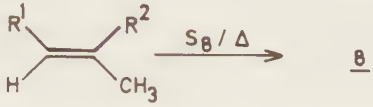
b) Literaturvorschriften wurden modifiziert

Ihre Gewinnung bot Gelegenheit, die verschiedenen empfohlenen Synthese-Verfahren vergleichend zu prüfen, inwieweit sie für die Herstellung speziell substituierter 1,2-Trithione 8 geeignet sind.

Nur wenige der vielen in der Literatur angegebenen Synthesen für 8 [19] sind allgemein anwendbar, wie etwa die Methode von A. THUILLIER und J. VIALLE [16], bei der von den entsprechenden Ketonen ausgegangen wird:



Die Trithione 8d, 8j und 8k wurden danach hergestellt. Abgesehen von der Geruchsbelästigung, sind besonders die bescheidenen Ausbeuten bei alkylsubstituierten Trithionen ein großer Nachteil.
Brauchbare Ausbeuten an 8j und 8k liefert ebenfalls das Verfahren von A. LÜTTRINGHAUS [20], N. LOZAC'H [21] bzw. M.G. VORONKOV und Mitarbeitern [17]:



Es ist auch in manchen anderen Fällen dem obigen vorzuziehen, wenn die entsprechenden Olefine käuflich oder leicht zugänglich sind.
Für die Herstellung der in Tabelle 2 (S. 10) aufgeführten Trithione wurde die(gleichfalls allgemeine und seit langem bekannte)Methode der Schwefelung von ß-Keto-carbonsäureestern mit Tetraphosphordekasulfid verbessert. N. LOZAC'H und Mitarbeiter [21] synthetisierten danach schon 1953 eine Reihe von Trithionen, wobei jedoch nie Ausbeuten angegeben wurden.
A. LÜTTRINGHAUS, der dieses Verfahren unabhängig fand [20], zeigte später [22], daß Zugabe von elementarem Schwefel die Ausbeuten bei dieser Reaktion wesentlich verbessert. Dabei ist man gezwungen, die Umsetzungen mit einem Gemisch aus Ester, P_4S_{10} und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei etwa 120°C im Rührautoklaven durchzuführen.
So entstand beispielsweise 8h in 43-prozentiger Ausbeute, wenn P_4S_{10}, Ester und Schwefel im Verhältnis +) 0,7:1:2 eingesetzt wurden. Nach Meinung von LÜTTRINGHAUS ist die Reaktion in siedendem Xylol bei Normaldruck weniger gut geeignet, da 8h nur in 24-prozentiger Ausbeute anfiel, wenn P_4S_{10}, Ester und Schwefel im Verhältnis 0,9:1:3 eingesetzt wurden.

+) P_4S_{10} und Ester in Mol, Schwefel in Grammatom

Wie eigene Versuche zeigten, ist Xylol als Lösungsmittel bei Normaldruck durchaus brauchbar (dabei entfällt das sehr lästige Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff im Autoklaven), wenn man P_4S_{10}, Ester und Schwefel im Verhältnis 1:2:10 einsetzt.
Wie Tabelle 2 zeigt, kann diese Ausführungsform,insbesondere bei der etwas problematischen Herstellung von alkylsubstituierten Trithionen,mit anderen Synthesen konkurrieren. Auch die Methode von E. KLINGSBERG [15], nach welcher 8h für gewöhnlich hergestellt wird, bringt (bezogen auf den eingesetzten Zimtsäureethylester) keine besseren Resultate.

Tabelle 2

Trithion	eigene Ausbeute	Ausbeute nach Lit. 22	Ausbeuten nach anderen Methoden
8b	50 %	15 %	0,5-30 % Lit.19[a]
8c	41 %		2-42 % Lit.19[a]
8d	49 %	41 %	3-41 % Lit.19[a]
8e	25 % [c]	20 %	75 % Lit.23[b]
8h	51 %	43 %	2-96 % Lit.19[a]
8i	39-42 %		3 % Lit.19[a]
8j	53 %		28-89 % Lit.19[a]
8k	65 %		25-80 % Lit.19[a]

a) Zusammenstellung der Ausbeuten nach verschiedenen Methoden auf S. 352 in Lit. 19.

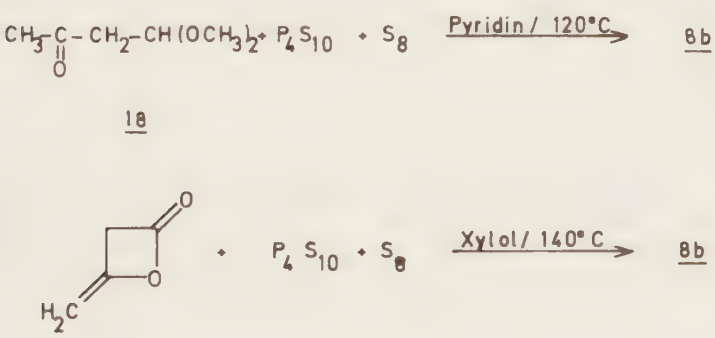
b) Bezieht sich auf die letzte Stufe einer 4-Stufensynthese, ausgehend vom ß-Ketoester.

c) Daneben entsteht in 4-prozentiger Ausbeute 8f

8k kann unter gleichen Reaktionsbedingungen in 36-prozentiger Ausbeute direkt aus der Vorstufe des entsprechenden ß-Ketoesters, dem einfach zugänglichen Cyandesoxybenzoin, erhalten werden.
5-Methyltrithion 8b wurde noch auf zwei anderen, neuen Wegen zugänglich gemacht:

1.) 8b entsteht in 18 % Ausbeute bei der Reaktion von käuflichem Acetoacetaldehyd-1-dimethylacetal 18 mit P_4S_{10} und Schwefel (Äquivalent-Verhältnis: 2:1:10) in siedendem Pyridin und

2.) in 32-49 % Ausbeute bei der Umsetzung von Diketen mit P_4S_{10}/S_8 (2:1:10) in siedendem Xylol.



Für das unsubstituierte Trithion 8a gab es bis jetzt noch keine bequem durchführbare, befriedigende Herstellungsweise. Entweder sind die auf käufliche oder einfach herstellbare Ausgangssubstanzen bezogenen Ausbeuten nur sehr gering, oder die Synthesen sind apparativ so aufwendig, daß sie für Laboratoriumszwecke ungeeignet sind [24].

8a ist jedoch in einfacher Weise und in guten Ausbeuten (66-78 %) zugänglich, wenn man das käufliche 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (Malondialdehyd-tetramethylacetal) 19a oder das Ethoxyderivat 19b mit Schwefel und P_4S_{10} in siedendem Pyridin umsetzt [24]:

$$(RO)_2CH-CH_2-CH(OR)_2 + P_4S_{10} + S_8 \xrightarrow{\text{Pyridin/ 120°C}} \underline{8a}$$

19

a: R = CH_3

b: R = C_2H_5

Die besten Ausbeuten erzielt man, wenn man Schwefel und Acetal in siedendem Pyridin vorlegt und das P_4S_{10} möglichst rasch in Portionen zugibt.

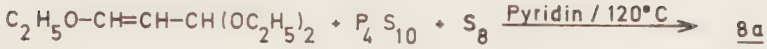
Wie man der Tabelle 3 entnehmen kann, sind auch die Ausbeuten dieser Reaktion stark von der Schwefel-Konzentration abhängig:

Tabelle 3

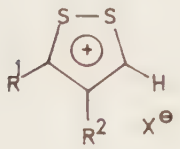
Verhältnis P_4S_{10} (Mol)	:	Acetal 19 (Mol)	:	S (Tom)	Ausbeute an 8a (%)	eingesetztes 19
1	:	2	:	0	10	
1	:	2	:	2	24	19b
1	:	2	:	4	48	
1	:	2	:	8	67,5	
1	:	2	:	8	73,5	
1	:	2	:	10	73,5-78	19a
1	:	2	:	12	73	

Das ebenfalls käufliche Ethoxy-acroleindiethylacetal liefert 8a in 31 % Ausbeute, wenn es mit P_4S_{10} und Schwefel (1:2:8)

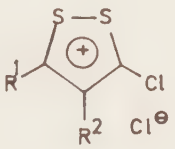
in siedendem Pyridin behandelt wird.



Für die Versuche, die in den Kapiteln I.1.2., I.2.1. und I.2.2. beschrieben sind, wurden die Trithione 8 in die 1,2-Dithiolium-Salze 9 und 20 überführt.

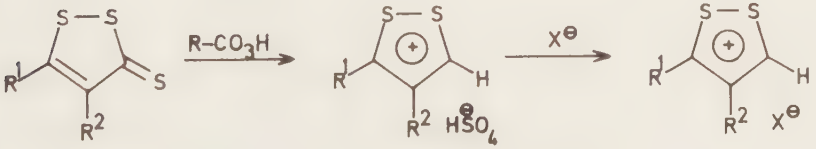


9



20

Die Salze 9 werden nach der bewährten Methode von E. KLINGSBERG [8] synthetisiert, wobei die entsprechenden Trithione in Aceton oder Eisessig mit Peressigsäure behandelt und die dabei entstandenen 1,2-Dithiolium-hydrogensulfate 9 (X=HSO_4) mit den gewünschten Anionen konvertiert werden.



8 9 9

Tabelle 4 enthält die so hergestellten Salze. In der Tabelle 5 sind die noch nicht in der Literatur beschriebenen 1,2-Dithioliumsalze aufgeführt.

Tabelle 4: Hergestellte Dithioliumsalze 9

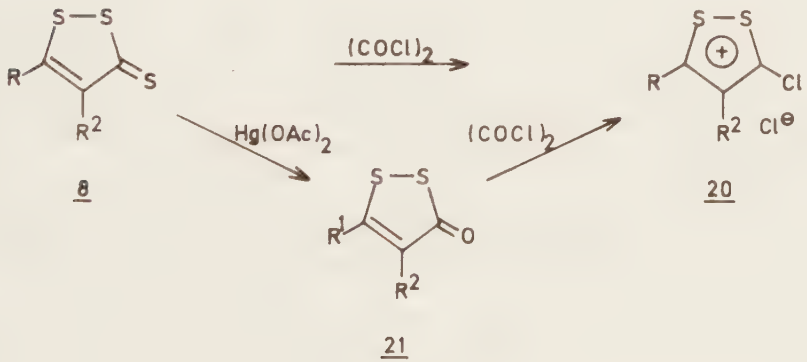
Kation	R^1	R^2	Anion X[a)]
9a	H	H	II, III
9d	CH_3	CH_3	II
9g	H	Ph	I, II
9h	Ph	H	I, II, IV, V
9j	Ph	CH_3	I, III
9k	Ph	Ph	I, II, IV, V

a) I:X = HSO_4 II:X = Br III:X = I IV:X = B $(Ph)_4$
V:X = ClO_4

Tabelle 5: Ausbeuten der erstmals hergestellten Salze 9

Salz	R^1	R^2	X	Ausbeute (%)
9a	H	H	Br	58-66
9h	Ph	H	Br	61-83
9h	Ph	H	B $(Ph)_4$	71-89,5
9j	Ph	CH_3	HSO_4	76-77
9j	Ph	CH_3	I	87,5-90
9k	Ph	Ph	HSO_4	70
9k	Ph	Ph	Br	79-96
9k	Ph	Ph	B $(Ph)_4$	92

Die Salze 20 erhält man nach der bekannten Methode von R. MAYER[25] entweder direkt aus den entsprechenden Trithionen 8 (z.B. 20g, 20h, 20j und 20k) oder aus den 1,2-Dithiolonen 21 (z.B. 20a, 20d, 20f) mit Oxalylchlorid. Die Dithiolone 21 wiederum werden aus den Trithionen durch Umsetzen derselben mit Quecksilber (II)-acetat in Eisessig gewonnen.
Die Prozedur von R. MAYER[25,26] läßt sich jedoch wesentlich vereinfachen und beschleunigen, wenn man die Reaktionspartner nicht tagelang bei Raumtemperatur rührt, sondern einfach für kurze Zeit erhitzt. Quantität und Qualität der Produkte leiden darunter nicht.



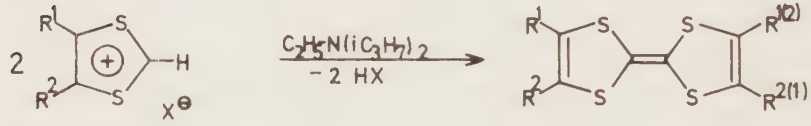
20k+) ist ein hellgelbes Pulver, das sich von 254-257°C zersetzt. F. BOBERG und W.v. GANTZKOW[27] erhielten es aus 8k und Thiophosgen. Sie geben seine Zersetzungstemperatur mit "ca. 200°C" an. Die anderen Salze 20 wurden bereits von R. MAYER[25] hergestellt und beschrieben.

+) Die Benennung von 20 mit Kleinbuchstaben für die Substituenten R^1 und R^2 entspricht der der Trithione 8 (S. 8).

I.1.2. Zum Verlauf der Deprotonierung von 5-H-1,2-Dithiolium-Salzen 9

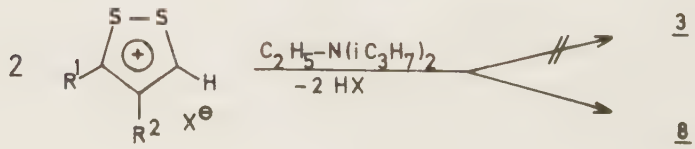
I.1.2.1. Deprotonierung mit tertiären Aminen — Bildung von Thieno [3,2-b]thiophenen und 1,2-Trithionen 8

A. LÜTTRINGHAUS und Mitarbeiter [28] erhielten 1965 bei der Umsetzung von 1,3-Dithiolium-Salzen 22 mit einem Überschuß an "Hünig-Base" Vertreter der 1,3-TTF 1.



22 1

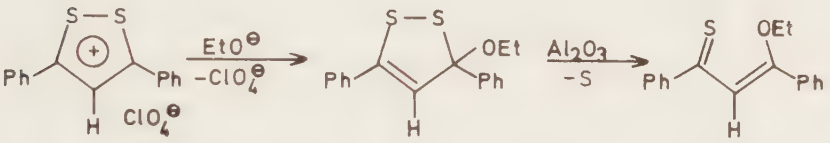
Nach diesem Schema wurden in den letzten Jahren viele 1,3-TTF-Derivate synthetisiert [29].
Alle früheren Versuche und auch meine, eine analoge Reaktion mit 1,2-Dithiolium-Kationen zu realisieren, schlugen jedoch fehl.
1966 beschrieben H. PRINZBACH, E. FUTTERER und A. LÜTTRINGHAUS die Reaktion von in 5-Position unsubstituierten 1,2-Dithiolium-Salzen 9 ebenfalls mit "Hünig-Base". Die erwarteten 1,2-TTF entstanden aber nicht. Isoliert wurden nur die entsprechenden Trithione 8 in etwa 50-prozentiger Ausbeute.



9

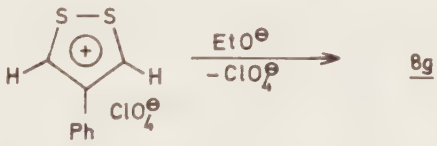
Wie gezeigt werden konnte [5], steigt die Trithionausbeute durch Zusatz von elementarem Schwefel an.

Bei 3,5-disubstituierten 1,2-Dithiolium-Salzen, z.B. 23, läßt sich bei der Reaktion mit Ethylat das Produkt eines nucleophilen Angriffs der Base in 3-(5-)Stellung, das 3-Ethoxy-3,5-diphenyl-1,2-dithiol 24, isolieren, welches bei der Chromatographie an Aluminiumoxid unter Schwefel-Eliminierung in 3-Ethoxy-1,3-diphenyl-propen-1-thion 25 übergeht [30].



23 24 25

4-Phenyl-1,2-dithioliumperchlorat 9g (X = ClO_4) lieferte dagegen mit Ethylat nur das Trithion 8g [30].

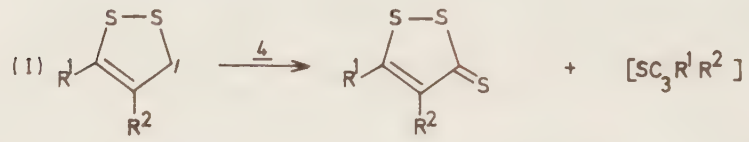


9g

Auch J. BIGNEBAT und H. QUINIOU [7] konnten bei der Deprotonierung von 3-Phenyl-1,2-dithiolium-hydrogensulfat in wäßrigem Ethanol mit Triethylamin kein entsprechendes 1,2-TTF isolieren.

Die Trithionbildung bei den in 3-(5-)Stellung unsubstituierten Salzen 9 könnte folgendermaßen vor sich gehen:

Ein Ringproton in dieser Position wird von der Base übernommen, und das entstehende Carben 4 greift thiophil ein zweites Mol Carben oder ein Dithiolium-Ion an, wobei Trithion 8 und zwangsläufig ein C_3-Bruchstück entstehen, z.B.:



4 8

In den zitierten Arbeiten wurde nicht näher auf die Trithionbildung bei den Deprotonierungsreaktionen eingegangen, insbesondere wurden keine Folgeprodukte der genannten C_3-Bruchstücke erwähnt.
In der Hoffnung wenigstens Spuren von 1,2-TTF 3 bzw. entsprechende Umwandlungsprodukte der C_3-Bruchstücke zu finden, wurden einige Deprotonierungen von 1,2-Dithiolium-Kationen 9 eingehender untersucht.
Die Umsetzungen wurden in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln (THF, CH_2Cl_2 , CH_3CN, CS_2) bei wechselnden Temperaturen (- 40°C, 0°C, Raumtemperatur) durchgeführt und die Reaktionsgemische durch Säulenchromatographie in Benzol an Kieselgel aufgetrennt.

Bei keiner Reaktion konnte ein 1,2-TTF isoliert werden. In allen Fällen waren die entsprechenden 1,2-Trithione Hauptprodukte (40-96 %).
Die Tabelle 6 faßt die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zusammen.

Tabelle 6

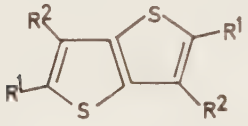
Salz	Anion	Base	Lösungsm.	Temp.	Ausbeuten an Trithion (%) [a]
9h	HSO_4	$N(C_2H_5)_3$	THF	RT	56
9h	$B(Ph)_4$	Hünigb.	THF	RT	24
9h	$B(Ph)_4$	"	THF	-40°C	75
9k	HSO_4	"	THF	RT	40
9k	$B(Ph)_4$	"	THF	RT	26
9k	$B(Ph)_4$	"	CS_2	0°C	60
9k	Br	"	CH_2Cl_2	RT	96
9k	Br	"	CH_3CN	RT	84
9k	Br	"	THF	RT	73-77

a) Sie beziehen sich auf Gleichung (I) auf Seite 18, d.h., es wurde angenommen, daß aus einem Mol 9 maximal 1/2 Mol 8 entstehen kann.

Am Beispiel von 9k (X = BPh_4) konnte bestätigt werden, daß die Umsetzung mit "Hünig-Base" in CS_2 mit überschüssigem Schwefel, wie auch in der Literatur [5] beschrieben, höhere Ausbeute an 8k liefert: z.B. entstehen aus 1,74 mmol 9k (X = BPh_4) ohne Schwefelzusatz 0,52 mmol 8k, mit einem Überschuß an Schwefel dagegen 1,26 mmol.

Ein anderer Befund, der die Möglichkeit einer C-3/C-3-Verknüpfung zweier 1,2-Dithiol-Fragmente, vergleichbar der C-2/C-2-Verknüpfung bei der Deprotonierung von 1,3-Dithiolium-Kationen, nicht ausschließt, muß an dieser Stelle erörtert werden:
Bei der Umsetzung von 9k (X = Br) in Tetrahydrofuran bzw. in Acetonitril ließen sich durch Säulenchromatographie neben 8k zwei weitere Produkte in geringen Mengen isolieren.

Die am raschesten laufende, rote Zone enthielt neben dem farblosen 2,3,5,6-Tetraphenyl-thieno [3,2-b]thiophen 26k[+] eine ziegelrote Substanz, die beim Stehen in acetonischer Lösung am Licht unter Schwefelabscheidung in das Thiophthen 26k überging. Diese Substanz, zusammen mit 26k, entsteht auch bei der Umsetzung des Trithions 8k mit Diphenylcyclopropenthion 27a (vergl. Abschnitt III.1.1.).



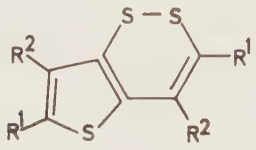
26

26k: $R^1 = R^2 = Ph$

27

27a: R = Ph

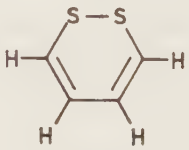
Obwohl die Struktur dieser roten Verbindung zur Zeit nicht zwingend bewiesen werden konnte, sprechen die physikalischen und chemischen Eigenschaften dafür, daß es sich um das Thieno [3,2-c]-1,2-dithiin 28a handelt.



28

28a: $R^1 = R^2 = Ph$

28b: $R^1 = Ph; R^2 = H$



28c

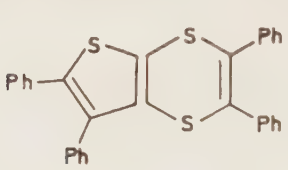
+) 26k wurde mit authentischem Material identifiziert (IR-Vergleich, Mischschmelzpunkt). A. SCHÖNBERG [31] erhielt es beim Belichten von Diphenylcyclopropenthion 27a.

Die Stammsubstanz 28c und andere Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden von W. SCHROTH und Mitarbeitern[32] zuerst synthetisiert. Sie werden als tiefrote Verbindungen beschrieben, die beim Erhitzen oder bei Bestrahlung mit UV-Licht unter Eliminierung von Schwefel in die entsprechenden Thiophene übergehen. Ihre längstwelligen Absorptionen liegen im Bereich zwischen 431 nm und 481 nm mit molaren Extinktionen von ε = 760-26900 (Cyclohexan).
Das Massenspektrum der Verbindung 28a zeigt für das Molekülion einen Peak bei m/e = 476. D.h., die Substanz enthält pro Molekül ein Atom Schwefel mehr als 26k. Eine exakte Analyse, die dieser Zusammensetzung entspricht, konnte jedoch nicht erhalten werden, da eine Umwandlung in 26k sowohl beim Umkristallisieren als auch beim Chromatographieren nicht zu verhindern ist. Eine einigermaßen befriedigende Abtrennung von 26k und von Schwefel läßt sich durch Säulenchromatographie über Kieselgel (mit CS_2 als Laufmittel) erreichen.

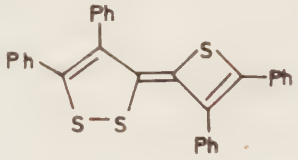
Das Infrarotspektrum ist fast identisch mit dem von 26k und zeigt wie dieses im Fingerprintbereich kaum Absorptionen.
Das UV-Spektrum (Chloroform) besitzt, ähnlich wie das von 26k (338 nm, ε = 26100), ein Maximum bei 329 nm (ε = 11900). Dazu kommt noch ein zweites Maximum bei 455 nm (ε = 2790), welches für die rote Farbe verantwortlich ist. Eine entsprechende Absorption fehlt im Spektrum des Thiophthens 26k. Dieses Maximum bei 455 nm verschwindet beim Belichten. Während die molare Extinktion der Bande bei 455 nm einer $CHCl_3$-Lösung nach 17 Stunden erst um etwa 1/4 abgenommen hat, wenn die Lösung im Dunkeln aufbewahrt wird, ist sie schon nach weiteren 5 Stunden Stehen im Licht auf den Wert 0 abgesunken. Die Lösung ist dann farblos.

Strukturen mit einer Thiocarbonylfunktion dürften ausscheiden, da im IR-Spektrum im Bereich zwischen 1000 und 1400 cm^{-1} eine für die Thionfunktion charakteristische Absorption[33] fehlt.

Struktur 29 ist unwahrscheinlich, weil sie nur mit einer Spaltung der ursprünglichen C_3-Kohlenstoffkette (des Dithioliumringes) erklärbar wäre.
Die ebenfalls mögliche Struktur 30 wird einer anderen Verbindung zugeordnet (vgl. Abschnitt I.3.2.5.).



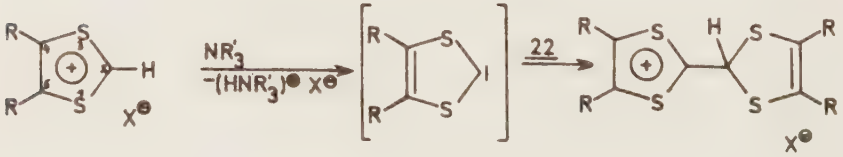
29



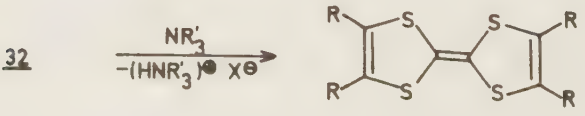
30

I.1.2.2. Vorschläge zum Mechanismus der Deprotonierung von 5-H-1,2-Dithiolium-Kationen 9

Für die entsprechenden Deprotonierungen der 1,3-Dithiolium-Salze 22 nimmt man an[10], daß das entstehende Carben 31 ein weiteres Kation 22 am C-2-Kohlenstoff nucleophil attackiert, worauf das entstandene Kation 32 zum 1,3-TTF 1 deprotoniert wird:



22 31 32

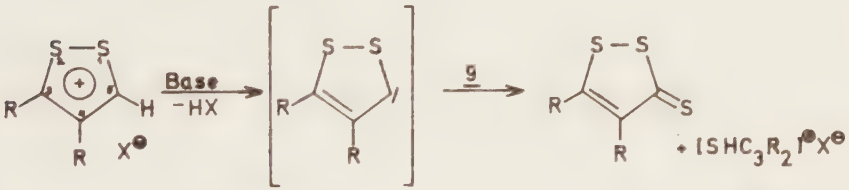


1

Ganz allgemein dürfte im 1,2-Dithiolium-Kation die Labilität der Disulfid-Gruppierung mitverantwortlich für das unterschiedliche Reaktionsverhalten im Vergleich mit den 1,3-Dithiolium-Kationen sein.

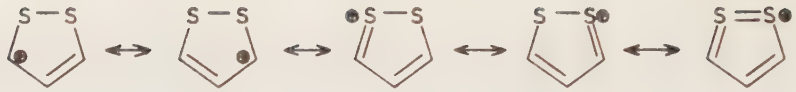
Unterstellt man, daß die Struktur des bei der Deprotonierung des 1,2-Dithiolium-Kations 9k isolierten Produkts 28a richtig ist, so könnte letzteres und die übrigen gefundenen Verbindungen nach folgendem Mechanismus entstanden sein:

Im Falle der 1,2-Dithioliumsalze 9 scheint das gebildete Carben 4 - anders als bei der Deprotonierung der 1,3-Dithiolium-Kationen 22 - nicht das C-5-Kohlenstoffatom eines zweiten Ions 9 nucleophil anzugreifen, sondern ein Schwefelatom der Disulfidgruppe (Reaktion zweier Carbenteilchen miteinander ist weniger wahrscheinlich, jedoch nicht ganz auszuschließen).



9 4 8 33

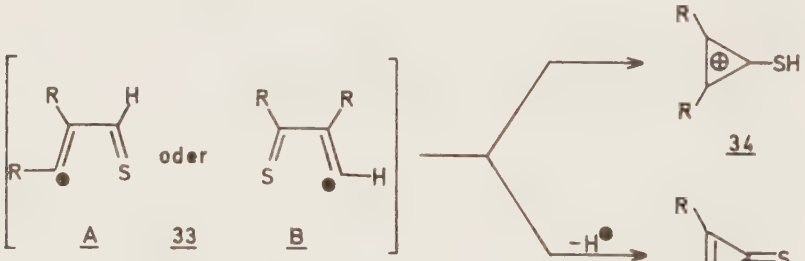
MO-Berechnungen[34-37] (in qualitativer Übereinstimmung mit den üblichen Resonanzformeln 9A-E), die eine Verteilung der positiven Ladung auch auf die Schwefelatome der Kationen 9 ergeben, lassen einen thiophilen Angriff des Carbens 4 auf 9 durchaus möglich erscheinen. Thiophile Reaktionen von Nucleophilen mit Disulfidbrücken-Schwefel sind bekannt[38].



A B C D E

9

Das durch die thiophile Attacke auf das Kation 9 neben dem Trithion 8 entstehende C_3-Bruchstück 33 könnte sich zum Cyclopropenyliumkation 34 oder unter Deprotonierung zum Cyclopropenthion 27 stabilisieren bzw. gleich als solches eliminiert werden.

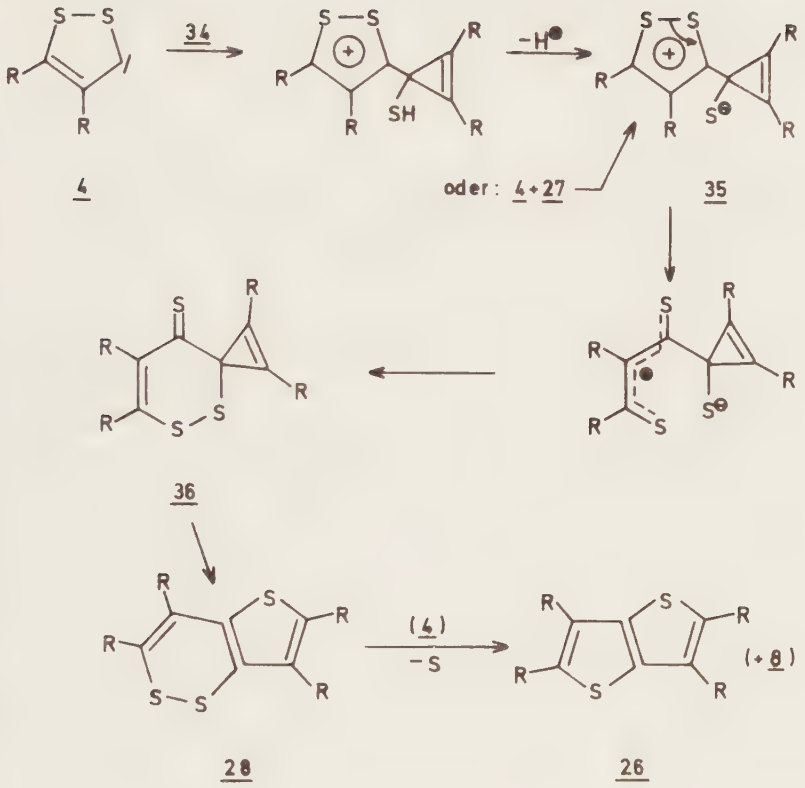


A 33 B

34

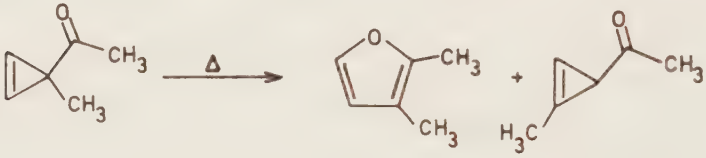
27

Falls nun 27 oder 34 vom Carben 4 nucleophil attackiert wird, könnte-direkt oder nach Deprotonierung-der Dipol 35 entstehen, der sich über die Spiroverbindung 36 zum Dithiin 28 umlagert:



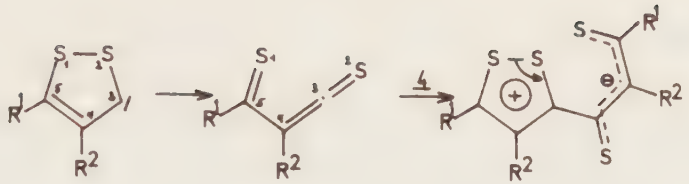
Das Thiophthen 26 kann entweder direkt durch Schwefelextrusion aus 28 entstehen oder dadurch, daß ein weiteres Carben 4 ein Atom Schwefel von 28 unter Trithionbildung übernimmt.

Die Umlagerung 36 ⟶ 28 hätte eine Parallele in der thermischen Isomerisierung von 3-Acetyl-3-methyl-cyclopropen zu 2,3-Dimethylfuran[39].

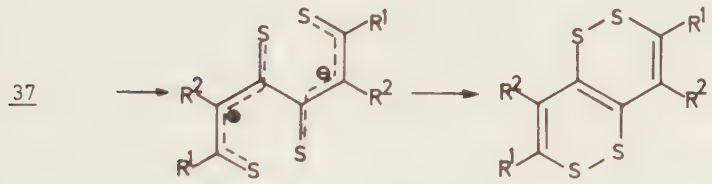


Auch bei der photochemischen Umlagerung von 2- in 3-substituierte Thiophene[40] wird ein mit 36 vergleichbarer Cyclopropenylthioaldehyd als Zwischenstufe diskutiert. Der zweite Schritt dieser Reaktion wäre eine weitere Parallele zur Umlagerung 36⟶ 28.

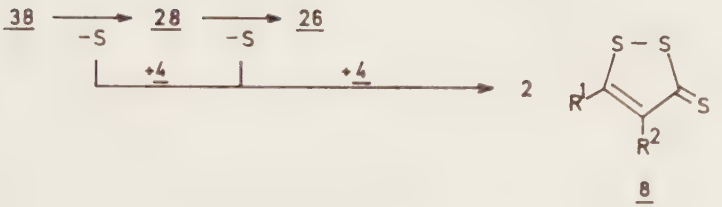
Eine andere Möglichkeit der Bildung von 26 und 28 ergibt sich, wenn die tautomere Form des Carbens 4, das Thioxo-thioketen 5,an der Reaktion teilnimmt. Dieses kann jetzt am Thioketen-Kohlenstoff, dem ursprünglichen C-3 des nucleophilen Carbens, nucleophil angegriffen werden. Der entstehende Dipol 37 kann dann zum 1,2-Dithiinderivat 38 umlagern, welches durch Schwefeleliminierung 28 und 26 liefert. Weiteres 4 würde mit diesem Schwefel Trithion bilden:



4 5 37



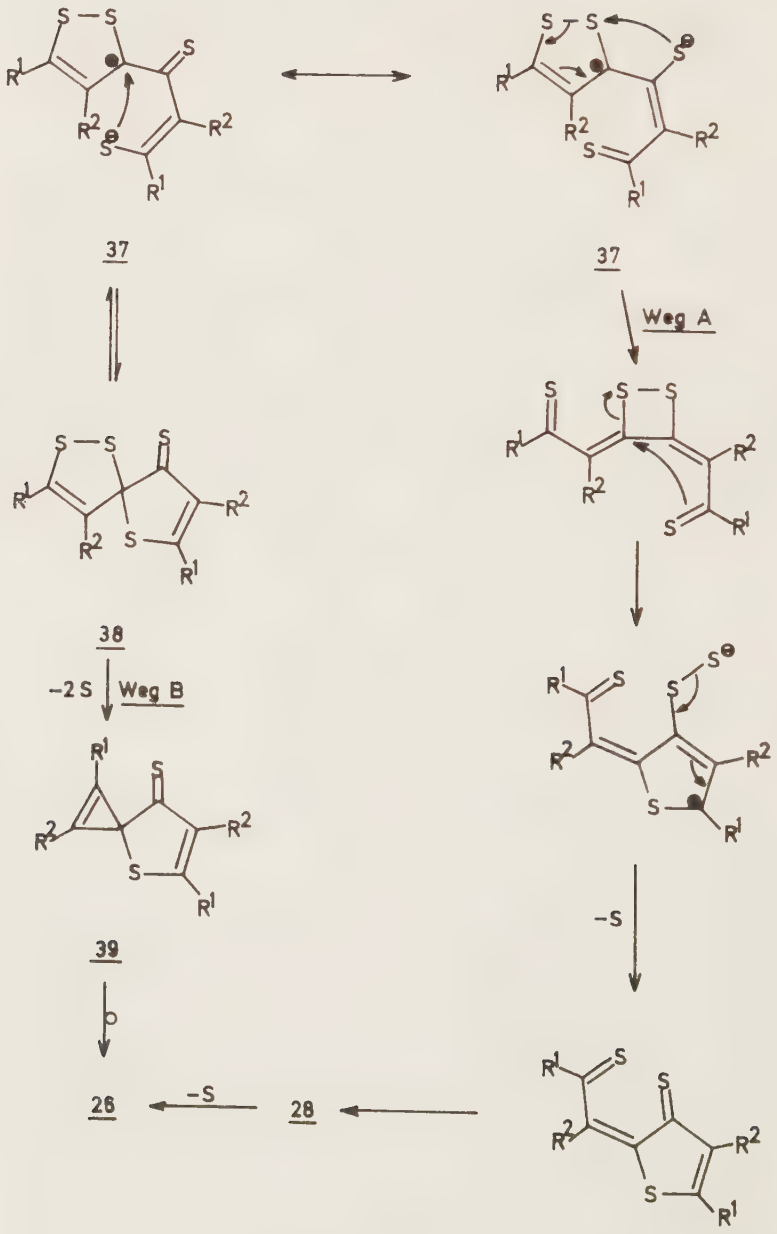
38



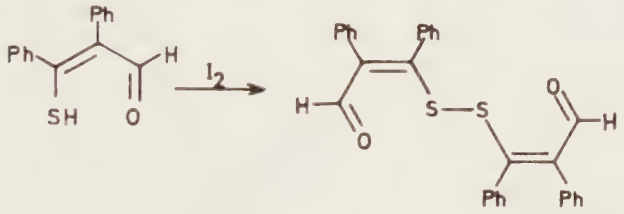
8

Nur noch zwei weitere Möglichkeiten, wie aus dem Dipol 37 die Verbindungen 26 und 28 entstehen können, seien im Schema II, Seite 28, skizziert:

Schema II:

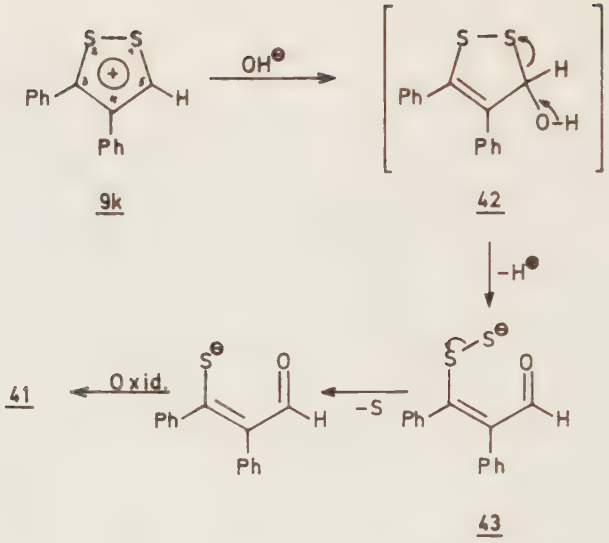


Ein weiteres bei der Deprotonierung von 9k isoliertes Produkt hat nichts mit der besprochenen C/C-Verknüpfung zweier 1,2-Dithiol-Fragmente zu tun. Seine Bildung verdankt es einer davon unabhängig einhergehenden Abbau-Reaktion des 1,2-Dithioliumringes von 9k.
Bei der blaßgelben Substanz, die bei der Säulenchromatographie aus einer langsam laufenden Zone in geringen Mengen isoliert wurde, handelt es sich um das Disulfid 41. Ein identisches Präparat wurde durch Oxidation des ß-Mercapto-α-phenyl-zimtaldehyds 40 mit Iod erhalten.



40 41

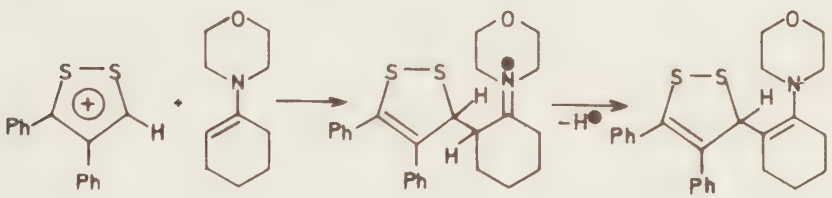
Das IR-Spektrum von 41 gleicht dem von 40 stark, enthält jedoch keine Thiolbande bei 2510 cm^{-1}.
Obwohl getrocknetes Lösungsmittel bei der Deprotonierung verwendet wurde, entstand 41 – wahrscheinlich mit Spuren von Wasser – bei folgender Reaktion:



Über das 3-Hydroxy-1,2-dithiol 42 entsteht aus 9k unter Spaltung der C-5-Schwefel-Bindung der ungesättigte Aldehyd 43, der unter den basischen Bedingungen Schwefel abspaltet und das Anion des ß-Mercapto-α-phenylzimtaldehyds bildet. Dieses (oder nach dem Ansäuern der Aldehyd 40) wird – eventuell erst im Laufe der Aufarbeitung durch Luft-zu 41 oxidiert. Die ersten Schritte dieser Reaktion entsprechen genau der auf S. 17 erwähnten von 3,5-disubstituierten 1,2-Dithiolium-Salzen mit Ethylat[30].

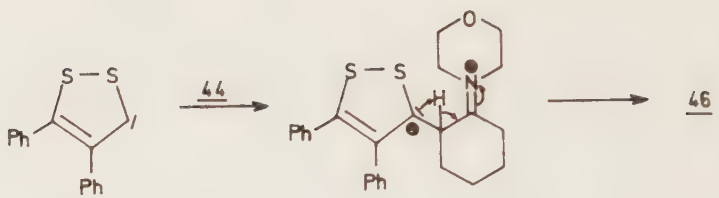
I.1.2.3. Reaktion von 9k mit der Base Morpholino-cyclohexen:Bildung eines Adduktes des "Carbens" 4k mit dem Enamin

Aus der Idee heraus, das bei der Deprotonierung von 9 entstehende Carben 4 oder das mögliche tautomere Thioketen 5 abzufangen, um so Aufschluß über den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde 9k (X = ClO_4) mit einem Überschuß an Morpholino-cyclohexen 44 umgesetzt.
Man erhält bei dieser Reaktion in Methylenchlorid tatsächlich ein farbloses kristallines Produkt 54, welches formal ein Addukt des Carbens 4k an das Enamin 44 darstellt. Die Ausbeute beträgt zwischen 52 und 57 %.
Greift 44 das Salz 9k (X = ClO_4) nucleophil an, so wäre als Primärprodukt 45 zu erwarten, welches durch Deprotonierung das Enamin 46 liefern sollte.



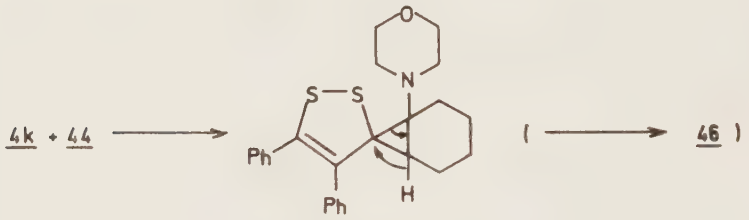
9k 44 45 46

Wird 9k (X = ClO_4) jedoch zuerst deprotoniert, so entsteht das Carben 4k. Dieses kann nun, vorausgesetzt es ist genügend elektrophil, direkt mit 44 reagieren, wobei zwei Möglichkeiten bestehen:
1.) 4k greift 44 elektrophil an der Doppelbindung an und der entstehende Dipol 47 stabilisiert sich durch Protonenwanderung zu 46.



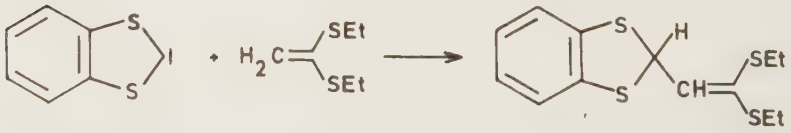
4k 47

2.) Durch elektrophilen Angriff von 4k entsteht das Cyclopropanderivat 48, das durch Hydridverschiebung wieder 46 ergeben könnte.



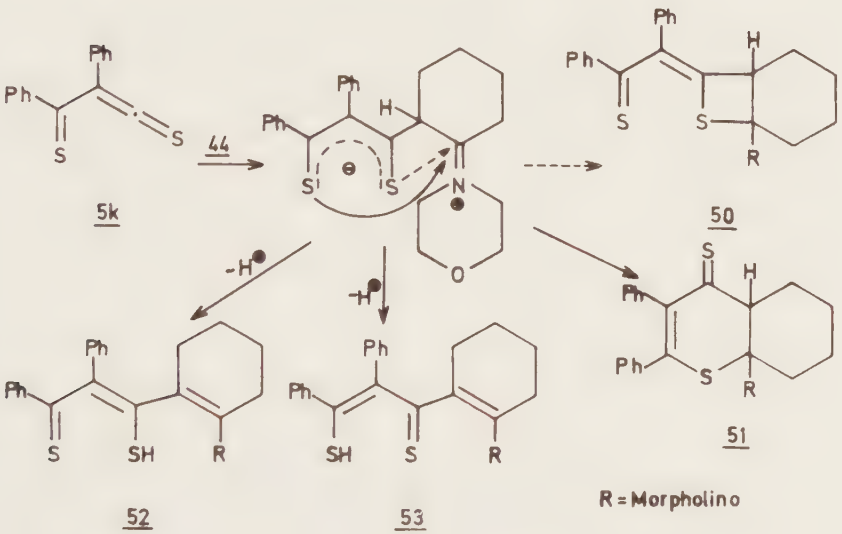
48

Ein elektrophiler Charakter von 4k scheint durchaus möglich zu sein. G. SCHEROWSKY und J. WEILAND[41] konnten für das (i.a. als nucleophil angesehene) Carben 31a eine elektrophile Reaktivität gegenüber dem elektronenreichen Ketendiethylmercaptal 49 nachweisen.



31a 49

Reagiert das deprotonierte 9k nicht als Carben, sondern in seiner tautomeren Form als Thioketen 5k, so wären noch die Verbindungen 50-53 mögliche Produkte:



Keine der Strukturen 46, 48 und 50-53 stimmt jedoch mit den gefundenen physikalischen Daten des Reaktionsproduktes 54 überein.

Die Strukturen 50-53 dürften schon wegen der Farblosigkeit der Verbindung 54 nicht in Frage kommen[42]. Im UV-Spektrum ist keine Absorption oberhalb 380 nm vorhanden, die einer Thiocarbonylfunktion zugeordnet werden könnte[42]. Im IR-Spektrum fehlt die typische Bande für die Thiol-Gruppe. Für die wohl naheliegendste Struktur 46 und auch für 48 spricht

zwar das Massenspektrum, das als Peak mit der größten relativen Intensität, den des Dithioliumkations 9k (m/e = 255; 100 %) aufweist. Neben dem Molekülion (m/e = 421; 7 %) tritt noch das Fragment des Morpholinocyclohexenyls (m/e = 166; 1 %) auf.

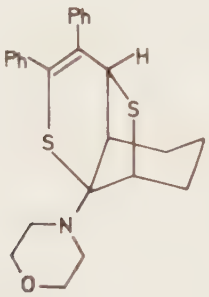
Gegen alle Strukturen spricht jedoch das ^{13}C-Kernresonanzspektrum. Das breitbandentkoppelte Spektrum enthält im nichtaromatischen bzw. nichtolefinischen Bereich 11 Linien. Im "off-resonance"-entkoppelten Spektrum kann man erkennen, daß es sich um 1 quartäres, 3 tertiäre und 7 sekundäre Kohlenstoffatome handeln muß. Wie sowohl aus dem ^{13}C- als auch aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum hervorgeht, liegt der Morpholinrest erwartungsgemäß unverändert vor. Da noch 7 nichtolefinische (davon 3 sekundäre) C-Atome verbleiben, muß im Cyclohexylrest ein sekundäres C-Atom unter Verschiebung eines H-Atoms in ein tertiäres übergegangen sein.

Die Signale von 3 C-Atomen des Cyclohexanrings treten im Bereich der Morpholinkohlenstoffatome auf. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch sie mit Heteroatomen (den Schwefelatomen bzw. dem Morpholinstickstoff) verknüpft sind.

Vergleicht man die ^{1}H-NMR-Spektren von 54 und Morpholinocyclohexen miteinander, so kann man die Morpholinprotonen von 54 zwei Signalhaufen bei δ = 2,75 ppm und δ = 3,83 ppm zuordnen. Die Integration des Bereiches von δ = 1 bis 2,7 ppm ergibt 7 aliphatische Protonen. Ein relativ scharfes Signal bei δ = 4,18 ppm entspricht 2 Protonen.

Gegen eine Enaminstruktur wie 46 spricht neben dem ^{13}C-NMR-Spektrum (11 gesättigte C-Atome) noch die Tatsache, daß 54 in einem Gemisch von Ethanol/2n-HCl (1:1) bei 80°C nach 1,5 Stunden noch nicht hydrolysiert war. 54 wurde zu 70 % zurückgewonnen, wobei der ölige Rückstand laut IR-Spektrum hauptsächlich ebenfalls aus 54 bestand.

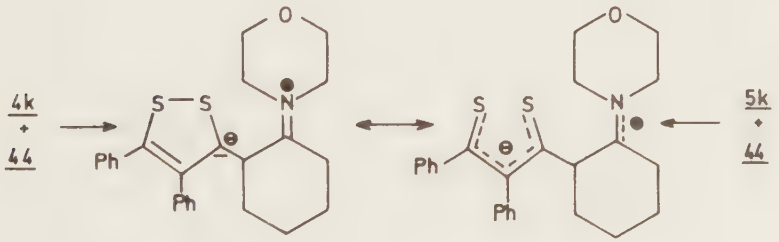
Die einzige Struktur, die den spektroskopischen Daten von 54 gerecht wird,und deren Bildung aus 9k und 44 einigermaßen plausibel erklärt werden kann, ist die nachstehende:



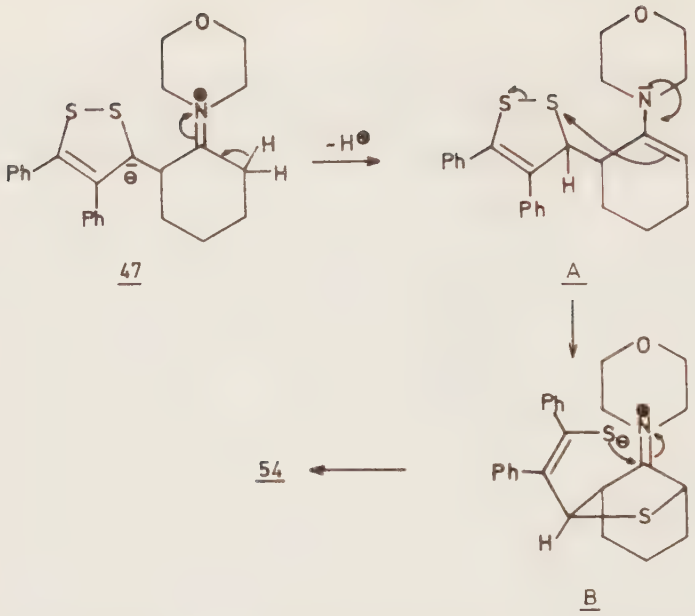
54

Für die Entstehung des Tricyclus 54 kommen zwei Mechanismen in Frage:

1.) Primäre Deprotonierung des 1,2-Dithiolium-ions und nucleophiler Angriff des Enamins auf den Carbenkohlenstoff des Carbens 4k bzw. auf den Thioketenkohlenstoff des zu 4k tautomeren Thioketens 5k:



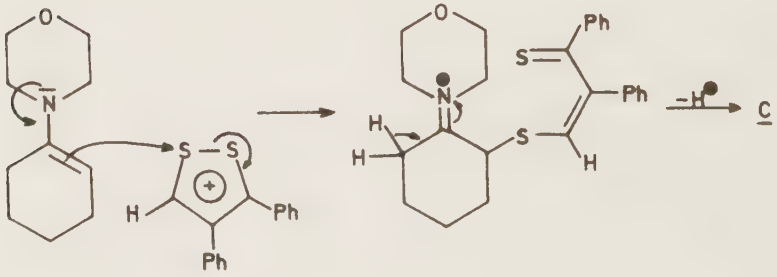
47



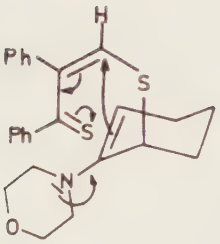
47 A B 54

(Ein Angriff von anionoidem Kohlenstoff auf den Ringschwefel in der gleichen Position wie bei A liegt auch bei der ß-Mercaptothiophen-Bildung aus 3-Methyl-1,6, 6a,Sλ^4-trithiapentalenen mit Basen vor[43].)

2.) Thiophiler Angriff des Enamins auf den Ringschwefel des 1,2-Dithioliumions 9k:



44 9k C



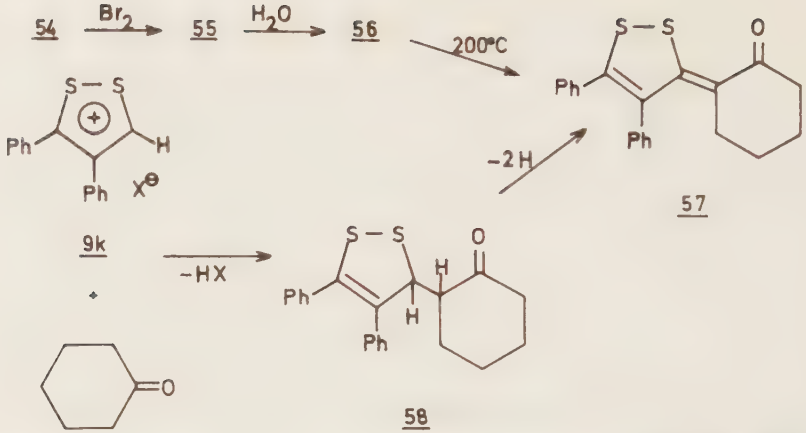
C

B

54

Gegen den zweiten Mechanismus können zwei Argumente ins Feld geführt werden:
a) Der thiophile Angriff des Enamins 44 sollte (wenn auch wegen sterischer Hinderung durch den α-ständigen Phenylrest möglicherweise weniger bevorzugt) auch am zweiten Ringschwefel stattfinden. Ein Isomeres von 54, das dadurch entstünde, wurde jedoch nicht gefunden.
b) Die Verbindung 54 wird auch bei der Umsetzung des Sulfins 10k mit 44 gebildet (vgl. S. 144). Dort ist das Auftreten des Carbens 4k als Zwischenstufe erklärlich, während das des 1,2-Dithiolium-kations 9k wegen der aprotischen Bedingungen wohl ausgeschlossen werden kann.

54 reagiert mit einem Mol Brom in CCl_4 quantitativ zu einer blaßgelben Verbindung 55. Das IR-Spektrum dieser Verbindung enthält eine starke Bande bei 1680 cm^{-1}, wie sie bei Salzen von Enaminen auftreten [44]. Bei der Hydrolyse von 55 erhält man ein Keton 56 ($\nu_{C=O}$= 1742 cm^{-1}) unbekannter Struktur, das beim Erhitzen in siedendem Tetralin in das gelbe 2-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-yliden)-cyclohexanon 57 übergeht. Zum Strukturbeweis wurde es nach der bekannten Methode von N. LOZAC'H [45] durch Kondensation von 9k (X=HSO_4) mit Cyclohexanon hergestellt.



Möglicherweise handelt es sich bei 56 um das auch bei der Kondensation von 9k und Cyclohexanon entstehende Primärprodukt 58. Von derartigen Verbindungen ist bekannt, daß sie sehr leicht dehydriert werden[46]. Dem Massenspektrum nach besitzt Verbindung 56 (m/e = 352 für den höchsten Massenpeak) zwei Wasserstoffatome mehr als 57 (m/e = 350 für das Molekülion).

I.1.3. Thermolyse von Salzen 62 der 1,2-Dithiolon-(3)-tosylhydrazone 61: Bildung von Thieno[3,2-b]thiophenen 26, 1,2-Trithionen 8 und 1,2-Dithiol-3-yliden-azinen 63

Die Thermolyse der Alkalisalze von p-Toluolsulfonylhydrazonen (BAMFORD-STEVENS-Reaktion) ist eine allgemeine Methode zur Erzeugung von Carbenen[47,48]. G. SCHEROWSKY[41] erhielt mit dieser Methode aus dem Natrium-Salz 59 das 1,3-TTF 1a.

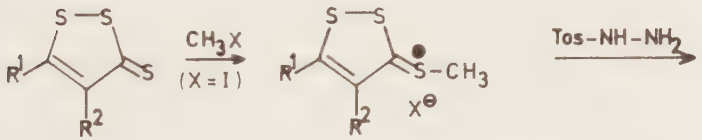
59 1a

Tos = p-Toluolsulfonyl

Es lag daher nahe zu versuchen, durch analoge Zersetzungen von Salzen der Tosylhydrazone der 1,2-Dithiol-3-one, über die Carbene 4,zu den 1,2-TTF 3 zu gelangen.

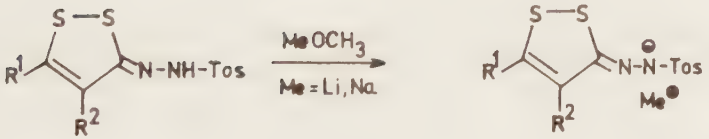
I.1.3.1. Darstellung der 1,2-Dithiolon-(3)-tosylhydrazone 61 und ihrer Alkalisalze 62

Zur Synthese der Tosylhydrazone 61 und ihrer Alkalisalze 62 schlägt man folgenden Weg ein:



8

60 f: $R^1 - R^2$ = CH=CH-CH=CH
h: R^1 = H, R^2 = Ph
k: R^1 = R^2 = Ph



61 62

Tos = p-Toluolsulfonyl

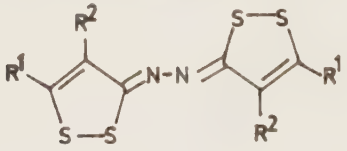
Die 3-Methylmercapto-1,2-dithioliumsalze 60, die nach E.F. FIELDS[49] aus den entsprechenden Trithionen 8 mit Methyliodid

in siedendem Butylacetat erhältlich sind[+], werden in siedendem Alkohol oder Methanol mit Tosylhydrazin zur Reaktion gebracht. Mit Lithium- oder Natriumethylat überführt man die so gewonnenen Tosylhydrazone 61 in ihre lagerfähigen Salze 62.
In Tabelle 7 sind die hergestellten Verbindungen 61 und 62 sowie ihre Ausbeuten zusammengestellt.

Tabelle 7

Verbindung	R^1	R^2	Metall (Me)	Ausbeute (%)
61f	CH=CH-CH=CH			83-89
61h	C_6H_5	H		42-47
61k	C_6H_5	C_6H_5		70-89
62f	CH=CH-CH=CH		Na	100
62h	C_6H_5	H	Li	70-98
62h	C_6H_5	H	Na	78-87
62k	C_6H_6	C_6H_5	Li	81

Bei der Herstellung von 61h fällt das Azin 63h als Nebenprodukt an. Es kann auch in 49-prozentiger Ausbeute erhalten werden, wenn man 61h in siedendem Diethylenglykol-diethylether erhitzt. Das Azin 63k entstand beim Versuch, 62k (Me = Li) aus Essigester umzukristallisieren.



63

63h: R^1 = Ph, R^2 = H
63k: R^1 = R^2 = Ph

+) Nach M.G. VORONKOV[17] erhält man aus 8k ein Salz mit einem Schmelzpunkt von 170-171,5°C, das zwei Moleküle Methyliodid enthält. Die Analyse des selbst hergestellten 60k (R^1=R^2= Ph) zeigte, daß es sich dabei um ein Monomethiodid handeln muß (Schmp. 171-172°C).

I.1.3.2. Themolysen der Salze 62

Die thermischen Zersetzungen der Salze 62 wurden unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen:

Methode A: Langsames Erhitzen in einem Lösungsmittel bis zur Zersetzung.

Methode B: Eintragen oberhalb ihrer Zersetzungstemperatur in das vorgeheizte Reaktionsmedium.

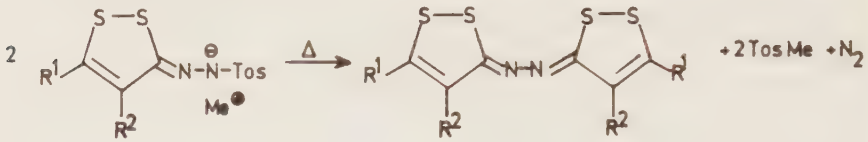
Methode C: Erhitzen ohne Lösungsmittel in fein verriebenem Zustand.

Die Reaktionsgemische wurden säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel aufgetrennt. Hierbei konnten vor allem drei Produkte isoliert werden: die Azine 63, die Trithione 8 und die Thiophthene 26.
Tabelle 8 ergibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche, die Reaktionsbedingungen sowie die Produktverteilung.

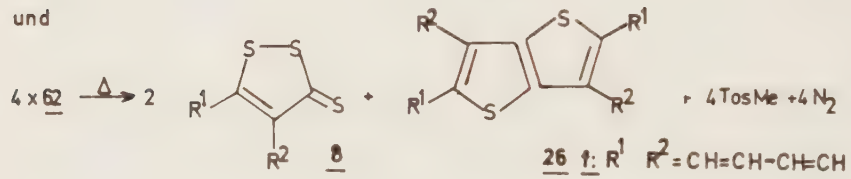
Tabelle 8

Salz	Kation (Me)	Methode/ Lösungsmittel	Temp. °C	Ausbeuten (%) a)		
				Azin	Trithion	Thiophthen
62f	Na	C -	170	-	58	5-11
62h	Na	A/Dekalin	180	50	9	-
62h	Li	A/Dekalin	210	17	48	-
62h	Li	B/DEGDEE b)	200	7	76	c)
62h	Li	C -	220	-	49-84	10
62h	Li	C -	200/2Torr	-	77	-
62k	Li	C -	200	-	53	76
62k	Li	C -	190/2Torr	3,5	77	61

a) Die Ausbeutenangaben beziehen sich auf folgende Bruttoreaktionsgleichungen:



62 und 63



26 f: R^1 R^2 = CH=CH-CH=CH

h: R^1 = Ph, R^2 = H

k: R^1 = R^2 = Ph

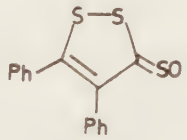
b) DEGDEE = Diethylenglycol-diethylether

c) Bei diesem Versuch wurde mit neutralem Aluminiumoxid (WOELM, Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Dabei wurde eine unbekannte Verbindung 64 der Zusammensetzung $C_{36}H_{24}S_3$ isoliert (Massenspektrum: m/e = 552 für M^+). Formal wurde 64 aus vier Fragmenten Ph-C(=S)-CH=C: unter Eliminierung von einem Atom Schwefel gebildet.

Während bei Methode A die Azinausbeute einen relativ hohen prozentuellen Anteil ausmacht, entstehen bei Methode B bevorzugt Trithione. Arbeitet man nach Methode C, so werden die Azine nur in geringen Mengen oder gar nicht gebildet.
Der Zusatz von elementarem Schwefel erhöht erwartungsgemäß die Trithionausbeute. So erhält man z.B. bei der Thermolyse von 445 mg (1,00 mmol) 62k (Me = Li) in Diethylenglycoldiethylether unter Zusatz eines großen Überschußes an Schwefel 200 mg (0,70 mmol) Trithion 8k. Bei der Zersetzung der zehnfachen Menge (4,45g, 10,0 mmol) 62k (Me = Li) ohne Schwefelzusatz entstehen jedoch nur 1,06 g (3,70 mmol) 8k,

prozentual also nur etwas mehr als die Hälfte an Trithion.

Führt man die Zersetzung von 62k (Me = Li) bei Atmosphärendruck und Zutritt von Luft aus, so erhält man neben 8k und 26k noch das 3H-1,2-Dithiol-3-thionoxid 10k. Die Bildung von 10k unterbleibt, wenn man im Vakuum (2 Torr) arbeitet. Die Eigenschaften von 10k sind in Abschnitt II.3. beschrieben.



10 k

Die Thiophthene 26f[50] und 26k [31] wurden durch authentische Präparate identifiziert. 26h bildet hellgelbe Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 317-318°C. In der Literatur [51] wird das Thiophthen 26h jedoch als hellgelbe Substanz mit einem Schmelzpunkt von 232-234°C beschrieben. Die spektroskopischen Daten (vergl. auch Abschnitt III.2.2.) des Thermolyseprodukts sprechen für die angegebene Struktur.

I.1.3.3. Thermolyse von 62h (Me = Li) in Anwesenheit von Elektrophilen

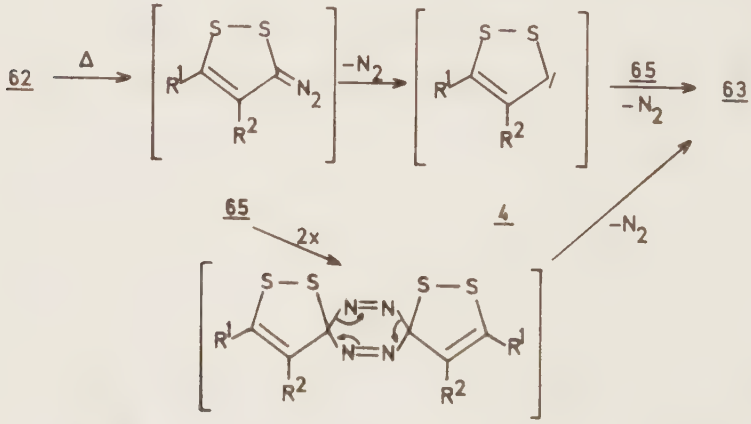
Versuche, 4h mit einem Elektrophil abzufangen, mißlangen. Die Thermolysen von 56h (Me = Li) in siedendem Maleinsäureanhydrid oder Acetylendicarbonsäuredimethylester ergaben nach Entfernen der überschüssigen Reaktionspartner teerige Rückstände. Durch Dünnschichtchromatographie konnte in diesen neben polymerem Material nur wenig Azin 63h nachgewiesen werden.

I.1.3.4. Photolyse von 62h (Me = Li)

Die dreistündige Bestrahlung von 62h (Me = Li) in THF unter Stickstoff mit einer Quecksilberhochdruck-Tauchlampe führte in 38-prozentiger Ausbeute zum Azin 63h (nach chromatographischer Aufarbeitung (Säule, Kieselgel, Benzol)). Außer nicht umgesetztem 62h konnte kein weiteres Produkt isoliert werden.

I.1.3.5. Diskussion der Ergebnisse

Für die Bildung der Azine können folgende Chemismen diskutiert werden:
Die bei der Thermolyse von 62 primär entstehenden Diazoverbindungen 65 gehen unter Stickstoffabspaltung in die Carbene 4 über. Diese reagieren mit einem weiteren Molekül 65 zu den Azinen 63 weiter. Alternativ dazu ist eine bimolekulare Reaktion der Diazoverbindungen 65 möglich[52].



Vorschläge für die Entstehung der Thiophthene 26 sind die bereits auf Seite 27 und 28 aufgezeigten Mechanismen der Reaktion zwischen Carben 4 und Thioketen 5.
Die Trithion-Bildung könnte entweder durch Angriff von 4

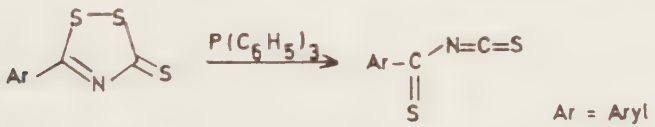
auf Ausgangsverbindungen oder Zwischenstufen sowie durch Reaktion mit eliminiertem Schwefel vonstatten gehen. Angriffe von Carbenen auf Disulfidbrücken sind bekannt [53].

Für das Auftreten der Carbene 4 spricht deutlich die vermehrte Trithionbildung bei Schwefelzusatz.

I.1.4. Entschwefelung von Trithionen

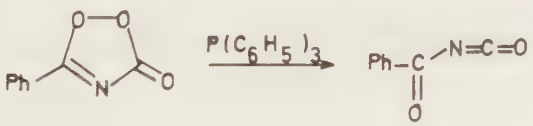
I.1.4.1. Vorbemerkungen

Die Entschwefelung der 1,3-Dithiol-2-thione 11 mit dreiwertigen Phosphorverbindungen führte in vielen Fällen zu den 1,3-TTF[10]. Die Oxa- bzw. Selenaanaloga der Isotrithione 11 können ebenfalls für die Synthese der 1,3-TTF verwendet werden [54, 55]. Entschwefelungen von 1,2-Trithionen waren zu Beginn dieser Arbeit noch nicht beschrieben.
1972 berichtete J. GOERDELER [56] über die Desulfurierung von 1,2,4-Dithiazol-3-thionen mit Triphenylphosphin, die zu Thioaroyl-isothiocyanaten führte:

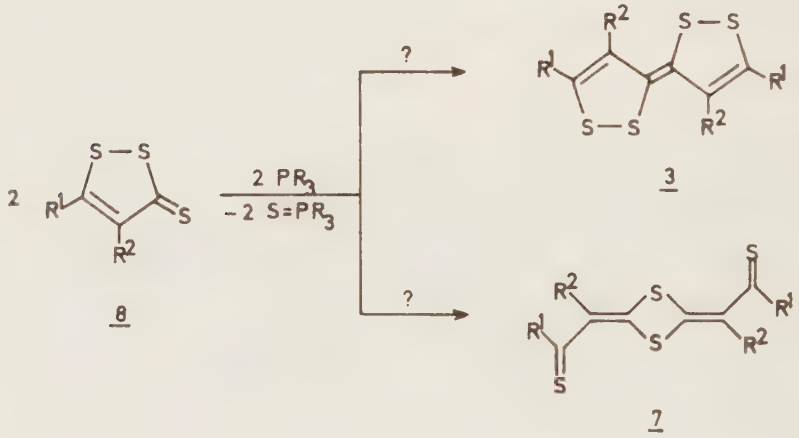


Ar = Aryl

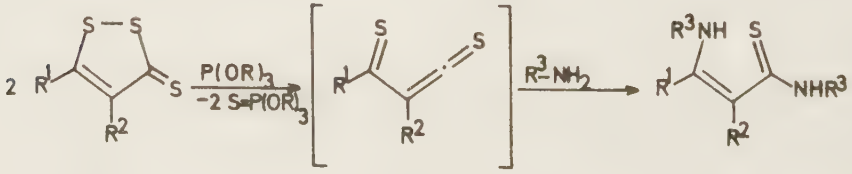
Etwa zur gleichen Zeit setzten S. GANSCHOW und E. HÖFT [57] 5-Phenyl-1,2,4-dioxazol-(3)-on mit Triphenylphosphin um und erhielten Benzoylisocyanat:



Es erschien daher nicht völlig ausgeschlossen, auf ähnlichem Weg aus 1,2-Trithionen 8 mit entsprechenden Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, entweder die 1,2-TTF 3 (Angriff des Phosphors am Thioxo-Schwefel) bzw. die geschwefelten Desaurine 7 (Angriff am endocyclischen S-2-Schwefelatom) zu erhalten.



1974 beschrieb J. GOERDELER [58] dann auch die Umsetzung von Trithionen 8 mit dreiwertigen Phosphorverbindungen. In siedendem Cyclohexylamin entstanden die Verbindungen 66. J. GOERDELER schlug als intermediäre Zwischenprodukte die Thioacyl-thioketene 5 vor, die vom Amin abgefangen werden. Er gab jedoch nicht an, ob andere Reaktionsmöglichkeiten, wie z.B. eine Primärreaktion des Amins mit den Trithionen, ausgeschlossen wurden.



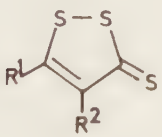
R^1=Ph; R^2=Ph,CN

R^3=Cyclohexyl

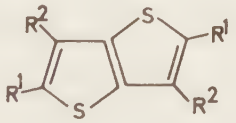
Nach J. GOERDELER reagierten die Trithione 8g, 8h und 8k in siedendem Benzol bei Abwesenheit des Cyclohexylamins weder mit Phosphinen noch mit Phosphiten. Erhitzen von 8k mit Triphenylphosphin in siedendem Xylol soll dagegen zu einer Vielfalt von Produkten geführt haben, von denen nur Triphenyl-phosphinsulfid identifiziert werden konnte.

I.1.4.2. Entschwefelungen mit Phosphorverbindungen — Bildung von Thieno[3,2-b]thiophenen 26

In Übereinstimmung mit GOERDELER [58] wurde zunächst festgestellt, daß 8k in siedendem Benzol mit Triphenylphosphin nicht reagiert, wohl aber 8h. Allerdings konnte aus dem Reaktionsgemisch, das laut Dünnschichtchtomatogramm aus einer Vielzahl von Produkten bestand, auch wieder nur Triphenylphosphinsulfid isoliert werden.



8



26

8 g: R^1 = H; R^2 = Ph
h: R^1 = Ph; R^2 = H
j: R^1 = Ph; R^2 = CH_3
k: R^1 = Ph; R^2 = Ph

Setzt man dagegen 8j oder 8k in siedendem Xylol mit Triethylphosphit um, so kann man neben dem Thiophosphorsäuretriethylester die Thiophthene 26j [59] und 26k in 42- bzw. 21-prozentiger Ausbeute erhalten.

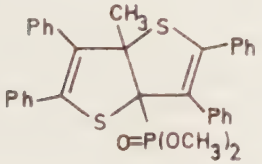
Ohne Verwendung eines Lösungsmittels liefert die Reaktion von 8k in einer Triphenylphosphinschmelze bei 160°C - 170°C 26k in 10,5-prozentiger, in Triethylphosphit bei 160°C in 13,5-prozentiger Ausbeute.
Bei der Umsetzung von 8k mit Trimethylphosphit in der Siedehitze ohne Lösungsmittel oder in siedendem Xylol, entsteht 26k nur zu 4,5 % bzw. 7 %. Daneben bildet sich eine farblose Verbindung 67 in 14- bzw. 31-prozentiger Ausbeute, die formal ein Addukt aus 26k und dem Phosphit darstellt.
Diese unbekannte Substanz 67 entsteht jedoch nicht durch Addition von Trimethylphosphit an das bei der Reaktion gebildete Thiophthen 26k, wie in einem besonderen Versuch nachgewiesen wurde. Unter entsprechenden Bedingungen erfolgt keine Reaktion zwischen den Komponenten. Nach drei Stunden ist 67 dünnschichtchromatographisch nicht nachzuweisen. 26k kann quantitativ zurückgewonnen werden.

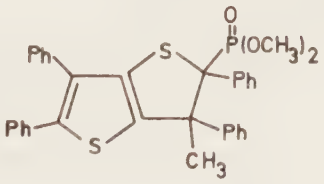
Tabelle 9 : Spektroskopische Daten von 67

Schmp. (°C)	IR (cm^{-1})	UV (nm)	^{1}H-NMR δ (ppm)
179-179,5	2930 w(CH_3)	-313 (Schulter)	1,18 (3H,s)
	2830 w(-O-CH_3)		3,23 (6H,d)
	1240 s(P = O)	-270 (Schulter)	6,6-7,5 (10H,m)
	1048 s (P-O-R)		
	1030 s		

Die drei Protonen, die im ^{1}H-NMR bei δ = 1,18 ppm erscheinen, können einer aliphatischen Methylgruppe zugerechnet werden, die sechs Protonen des Dubletts bei δ = 3,23 ppm entsprechen zwei Methoxygruppen. Daraus folgt, daß eine Ummethylierung (etwa in Sinne von ARBUSOW-MICHAELIS) stattgefunden haben muß.

Obwohl das Massenspektrum von 67 als stärksten Peak m/e = 521 (100 %) aufweist, was einer Abspaltung von $\cdot SCH_3$ aus dem Molekülion (m/e = 568, 9 %) entspricht, dürfte 67 keine Methylmercaptogruppe enthalten (vgl. ^{1}H-NMR). Da außerdem als nächststärkste Peaks die Fragmente m/e = 553 (17 %, entspricht $M^+ - CH_3$), m/e = 444 (22 %, entspricht dem Thiophthen-Ion) und m/e = 459 (3 %, entspricht $M^+ - O{=}P(OCH_3)_2$) auftreten, kommen für 67 Strukturen wie die folgenden in Frage:

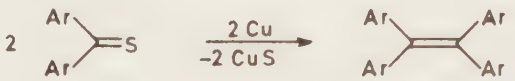




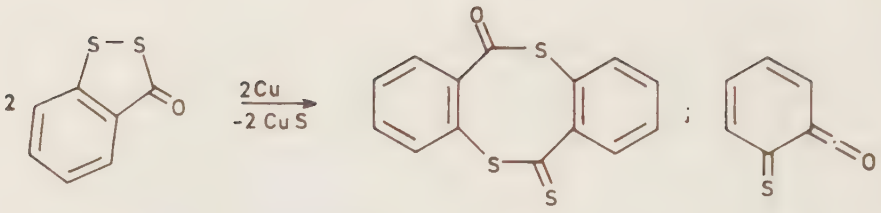
67 ?

I.1.4.3. Entschwefelungen mit Kupferstaub — Bildung von Thieno[3,2-b]thiophenen 26

A. SCHÖNBERG [60] entschwefelte Diarylthioketone mit Kupferbronze in siedendem Xylol und erhielt dabei Tetraarylethylene:



M.A.F. ELKASCHEF [61] behandelte 1,2-Benzo-dithiolon 21f mit Kupfer. Das Reaktionsprodukt 68 kann formal als Dimeres des Ketens 69 angesehen werden.



21f 68 69

Bei einer analogen Reaktion der 1,2-Trithione 8 mit Kupferstaub wäre die Bildung von 1,2-TTF 3 oder der "isomeren" Thiodesaurine 7 möglich gewesen.
Die Umsetzungen in hochsiedenden Lösungsmitteln ergeben als einzige definierte Produkte wieder die Thiophthene 26.
Tabelle 10 enthält Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der durchgeführten Versuche.

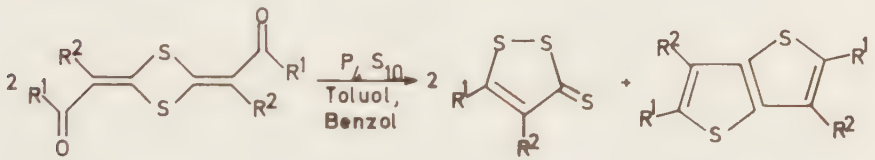
Tabelle 10

Trithion	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Ausbeute (%) an 26
8d	Xylol	140	9
8f	Tetralin	200	46
8h	Xylol	140	1,7
8k	Chlorbenzol	132	39

I.1.5. Schwefelungen von Desaurinen 6 — Bildung von Thieno[3,2-b]thiophenen 26 und 1,2-Trithionen 8

Wie in der Einleitung schon erwähnt, führt die Schwefelung von Desaurinen mit P_4S_{10} in siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht zu den Thioxodesaurinen 7, sondern unter weiterer Schwefelaufnahme zu den entsprechenden Trithionen [3].

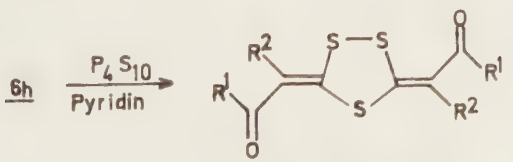
Auf der Suche nach Spuren der "Thiodesaurine" 7 oder anderen eventuellen Folgeprodukten, die auf 7 hinweisen, wurden die Versuche unter Variation der Reaktionsbedingungen wiederholt. Erfahrungsgemäß hat eine Änderung von Lösungsmittel und/oder Reaktionstemperatur bei Schwefelungen mit P_4S_{10} oft andere Produkte zur Folge [62].
Setzt man die Desaurine 6h und 6k in siedendem Benzol oder Toluol mit P_4S_{10} um, so kann man durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzol), neben den entsprechenden Trithionen 8, (38 - 59 %) auch noch die Thiophthene 26 in 11-42-prozentiger Ausbeute isolieren.
Die Ausbeuten beziehen sich dabei auf folgendes Brutto-Reaktionsschema:



6 8 26

h: $R^1 = Ph, R^2 = H$; j: $R^1 = Ph, R^2 = CH_3$; k: $R^1 = R^2 = Ph$

Führt man die Schwefelung von 6h in Pyridin als Lösungsmittel durch, so entsteht, je nach Reaktionsdauer und -temperatur, neben dem Trithion 8h noch das 3,5-Bis-(1-Oxo-ethyl-2-iden)-1,2,4-trithiolan 70.



70 $R^1 = Ph, R^2 = H$

Tabelle 11 faßt die Versuchsergebnisse zusammen.

Tabelle 11

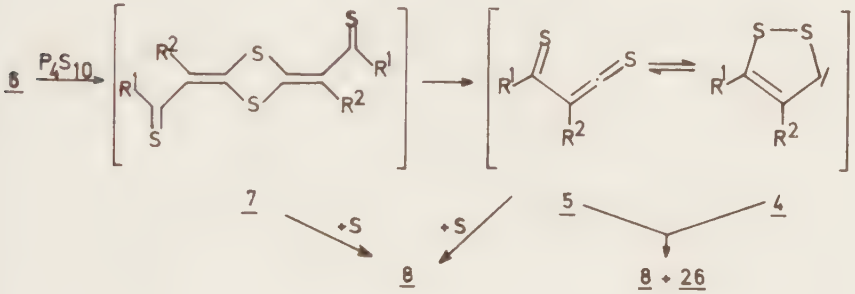
eingesetztes Desaurin	Lösungsmittel	Temperatur/Zeit	Ausbeuten an 8	26	70
6h	o-Dichlorbenzol	179°/4h	87%a)		
	Toluol	110°/2h	40%	30%	
	Pyridin	RT/5h			4%
6j	o-Dichlorbenzol	55°/5h	69%a)		
6k	Benzol	80°/3h	38%	11%	
	Toluol	110°/4h	38-48%	11-23%	
	Pyridin	115°/24h	83%a)		

a) Hier bezieht sich die Ausbeute auf die Bruttogleichung:
1 Mol "Desaurin" ⟶ 2 Mol Trithion

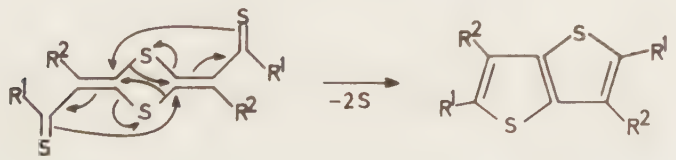
70h wurde mittels IR-Spektrum einer authentischen Substanz identifiziert [63].

Es liegt sehr nahe, der allbekannten Reaktionsweise des P_4S_{10} entsprechend, als primäre Produkte der Schwefelung in Benzol oder Toluol (nicht in Pyridin) die "Thioxo-Desaurine" 7 zu postulieren. Wenn sie unter den Reaktions-

bedingungen in die Thioacyl-thioketene 5 zerfallen, können diese oder die tautomeren Carbene 4, entweder direkt mit P_4S_{10} zu den Trithionen weiterreagieren, oder 5 und 4 ergeben nach den vorgeschlagenen Mechanismen auf S. 27 und S. 28 Trithione und Thiophthene.

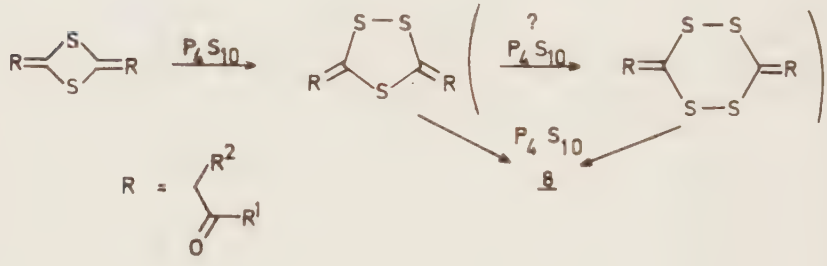


Eine unmittelbare weitere Schwefelaufnahme durch 7, die zu zwei Mol 1,2-Trithion führt, ist natürlich nicht auszuschließen. Die Entstehung der Thiophthene 26, ohne vorausgehenden Zerfall der Thioxo-"Desaurine" 7, wäre nur mit einer Verknüpfung der beiden Dithietan-Ringkohlenstoffatome unter Eliminierung der Ringschwefelatome, wie es das nachstehende Schema anzudeuten versucht, möglich; ein Prozeß geringer Wahrscheinlichkeit.



7 26

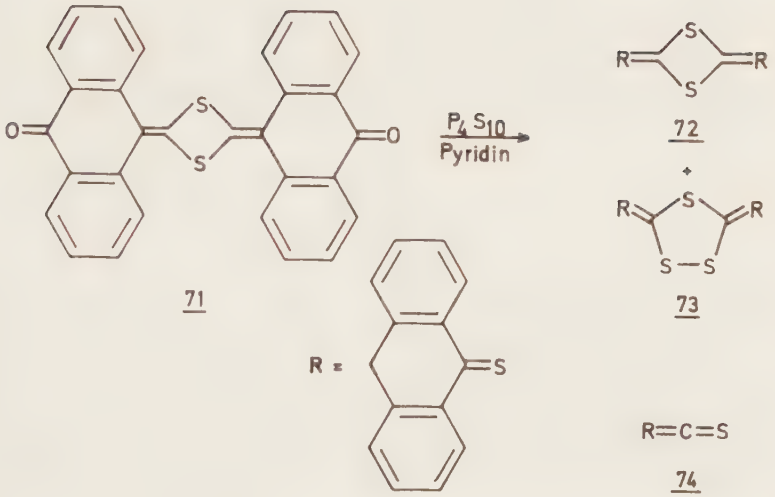
In Pyridin als Lösungsmittel scheint zunächst unter Schwefelinsertion eine Ringerweiterung stattzufinden. Die dabei entstehenden 1,2,4-Trithiolane (evtl. auch die 1,2,4,5-Tetrathiane) reagieren dann mit P_4S_{10} zu den Trithionen ab.



Es war in diesem Zusammenhang von Interesse, das 1,3-Dithietan 71, welches kein Trithion bilden kann, in siedendem Pyridin zu schwefeln. Nach 30 Stunden wurde ein dunkelolives Produkt (Fp. = 282,5-283,5°C) erhalten, das praktisch keinen Sauerstoff mehr enthält [+)] und sich mit grüner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löst [++)]. Aus den gefundenen Analysenwerten kann man schließen, daß es sich um ein Gemisch aus den Verbindungen 72 und 73 handelt.

+) Die Summe der bei der quantitativen Analyse gefundenen prozentualen Anteile von C, H und S beträgt 99,25 %. Die restlichen 0,75 % müssen von einem teilweise ungeschwefelten Nebenprodukt herrühren. Sie erklären das Auftreten von sauerstoffhaltigen Fragmenten im Massenspektrum des Produkte

++) Eine derartige Farbreaktion ist für Desaurine typisch [64a, 64b].



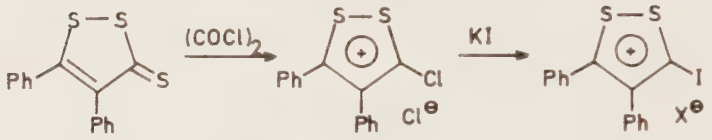
Das Massenspektrum des Produktes zeigt als Peak mit der größten Massenzahl und einer relativen Intensität von 75 % den des Thioketens 74 (m/e = 252).

I.1.6. Thermolyse von 3-Iod-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-iodid 75k (X = I)

I.1.6.1. Darstellung von 75k (X = I)

75k (X = I) sollte aus 3-Chloro-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-chlorid 20k mit Kaliumicdid in Methanol herstellbar sein. 20k ist quantitativ nach der Methode von R. MAYER [26] aus 8k

und Oxalylchlorid zugänglich (vgl. S.15).

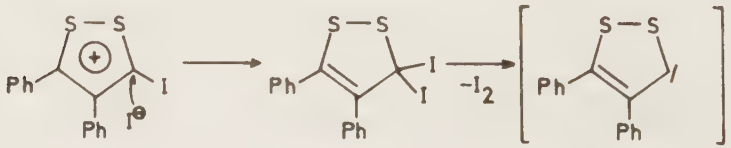


8k 20k 75k

75k wurde als orangegelbes Pulver erhalten, das,den Analysen nach, höchstwahrscheinlich als ein Gemisch aus dem 1,2-Dithiolium-iodid 75k (X = I) und geringeren Mengen des Chlorids 75k (X = Cl) anzusehen ist. Es zersetzt sich ab etwa 100°C unter Iodentwicklung. In seinem Massenspektrum erscheint das Fragment-Ion m/e = 254. Dies entspricht der Masse des Carbens 4k.

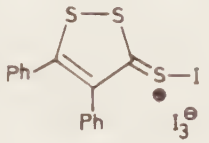
I.1.6.2. Thermolyse von 75k (X = I) — Bildung des Thiophthens 26k und des Trithions 8k

Die Bildung des Carbens 4k ließe sich nach dem Schema einer α-Eliminierung von molekularem Iod, z.B. aus der neutralen 3,3-Diiod-Verbindung 76, formulieren:



75k 76k 4k

Wird 75k in absolutem Xylol erhitzt, so erfolgt bei etwa 110°C Iodfreisetzung und es scheidet sich ein schwarzbraunes Öl ab. Säulenchromatographisch kann man aus dem Reaktionsgemisch die schon geläufigen Produkte Trithion 8k, Thiophthen 26k sowie das Salz 77 des Trithions 8k isolieren.

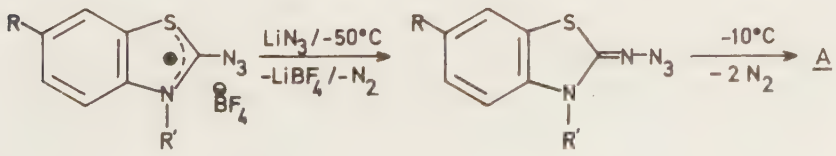


77

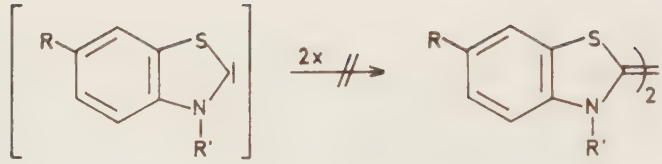
8k und 26k kann man sich wieder nach den Schemata auf S. 27 bzw. S. 28 entstanden denken. 77 entsteht aus den Zersetzungsprodukten Iod und 8k, eine schon lange bekannte Reaktion der Trithione [63].

I.1.7. Umsetzungen des 3-Chlor-1,2-dithiolium-chlorids 20k mit Azid-Ionen: Bildung von 3,3'-Dithiodi(2,3-diphenylacrylonitril)-(Z, Z) 80a und 1,2-Trithion 8k

Eine typische Bildungsweise für gewisse nucleophile Carbene, welche die Verwendung von Onium-Salzen umgeht, wurde von H. BALLI [66] angegeben. 2-Azido-1,3-thiazoliumsalze 78 reagieren mit Lithiumazid bei tiefen Temperaturen (-50°C) zu neutralen Tetraza-Verbindungen, die bei -10°C zwei Mol Stickstoff abspalten:

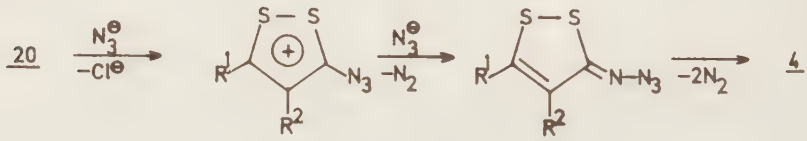


78



A

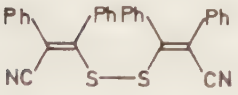
Sehr charakteristisch ist hierbei das Ausbleiben der "Dimerisierung".
Den Azidiniumsalzen 78 entsprechende 3-Azido-1,2-dithioliumsalze 79, sollten durch nucleophile Substitution der Ring-Chloratome in den 1,2-Dithioliumsalzen 20 mit Azidionen zugänglich sein. Bei analoger Reaktion von 79 mit weiteren Azidionen wären die 3-Carbena-1,2-dithiole 4 zu erwarten gewesen.



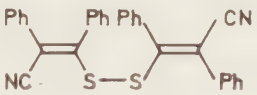
79

R. MAYER und Mitarbeiter beschrieben bereits die Umsetzungen von 3-Chloro-1,2-dithioliumsalzen 20 mit Azidionen[67]. Sie erhielten dabei entsprechende Trithione. Andere Produkte wurden von ihnen nicht erwähnt. Es wurden auch keine konkreten Angaben über Reaktionsbedingungen und die Entstehungsweise der Trithione gemacht.
Bei den eigenen Untersuchungen wurde das 3-Chlor-1,2-dithioliumsalz 20k (R^1 = R^2 = Ph) mit wasserfreiem Lithiumazid und mit N,N,N',N'-Tetramethyl-guanidinium-azid in Methylenchlorid und Aceton zur Reaktion gebracht. Schon bei -45°C ist Stickstoff-

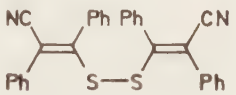
entwicklung zu beobachten.
Bei den Umsetzungen in Methylenchlorid wurde als Hauptprodukt das Disulfid 80a isoliert, während in Aceton eine gelbe Verbindung mit der Zusammensetzung $C_{30}H_{20}N_2S_3$ entstand, deren Struktur noch nicht geklärt ist. Das Trithion 8k entsteht nur in geringen Mengen als Nebenprodukt.



80a: "cis-cis"

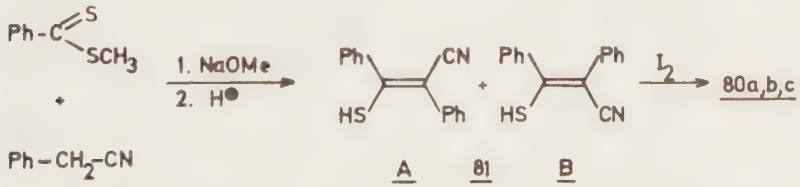


80b: "cis-trans"



80c: "trans-trans"

Die Struktur von 80a konnte gesichert werden. R. MAYER beschreibt die Herstellung dieser Verbindung[68]. Man erhält sie durch Kondensation von Dithiobenzoesäure-methylester und Benzylcyanid mit Natriummethylat und anschließender Oxidation der Kondensationsprodukte 81 mit Iod. Da trotz sorgfältigen Umkristallisierens für das erhaltene Produkt kein scharfer Schmelzpunkt gefunden werden konnte, glaubte R. MAYER, daß ein Isomerengemisch vorliegt, wie es, der Natur seiner Synthese entsprechend, auch zu erwarten ist.



Bei der nachvollzogenen Synthese von 80 nach Lit. 68 konnten durch Säulenchromatographie zwei der drei möglichen Isomeren 80 isoliert werden. Eine der beiden Substanzen erwies sich als

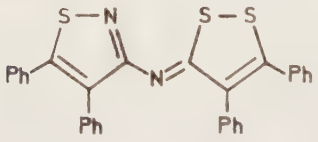
identisch mit dem Produkt aus der Umsetzung von 20k mit Aziden. Da im Dithiolium-Ion 20k die cis-Konfiguration der Phenylreste vorgegeben ist, dürfte es sich bei diesem Isomeren um 80a handeln.

Tabelle 12: Isomere Disulfide des 2-Cyan-mercapto-stilbens 80a, 80b oder 80c und gelbe Verbindung 84 ($C_{30}H_{20}N_2S_3$)

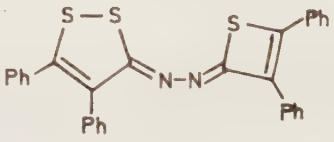
Substanz	Schmp. (°C)	IR (cm^{-1})	UV (nm) / lg ε	Ausbeute (%)
80a	200-202	2208 (CN)	304 (sh) / 4,17 344 / 4,28	63 a)
80b oder				
80c	187-190	2208 (CN)	292 / 4,30	
84	256		260 (sh) / 4,41 400 / 4,24	70 a)

a) Aus den Umsetzungen von 20k mit Azidionen

Die Struktur der Verbindung 84 ist noch nicht aufgeklärt. Die spektroskopischen Daten sind mit Strukturen wie 82 und 83 verträglich.



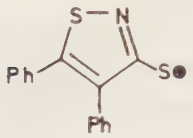
82 (≙84?)



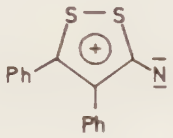
83 (≙84?)

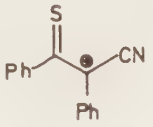
Im IR-Spektrum findet man zwei starke Banden bei 1502 und 1471 cm^{-1}, die konjugierten (C/N)-Doppelbindungen zugeordnet werden können. Absorptionen, die man einer Thiocarbonyl- oder Nitrilgruppe zurechnen kann, fehlen im IR.

Im Massenspektrum von 84 treten Peaks für die Ionen m/e = 268 und m/e = 236 auf, die folgenden Fragmenten zugeschrieben werden könnten:



m/e = 268





m/e = 236

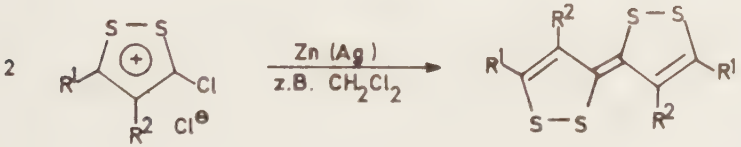
Die wichtigsten Peaks unterhalb m/e = 268 sind auch im Massenspektrum des Azins 63k enthalten.
Vermutlich verläuft die Azidierung von 20k stark bevorzugt unter Verknüpfung von Stickstoff mit dem C-3-Kohlenstoff des C_3S-Fragments, während Tetrazene als "Carben"-Quelle nur geringfügig beteiligt sind.

I.2. Synthesen der 1,2-1',2'-Tetrathiafülvalene 3

I.2.1. Reduktive Kupplung von 3-Chlor-1,2-dithiolium-chloriden 20

I.2.1.1. Mit Zink oder Silber

Die Synthese des ersten 1,2-1',2'-Tetrathiafulvalens gelang mir durch Kupplung des 1,2-Dithiolium-Salzes 20k mit Zink.



20

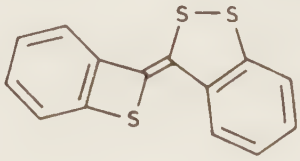
f: $R^1—R^2$ = CH=CH-CH=CH

j: R^1 = Ph; R^2 = CH_3

k: R^1 = R^2 = Ph

3

Auf dem gleichen Wege können die 1,2-TTF 3f und 3j hergestellt werden.
Für die reduktive Kupplung ist auch frisch gefälltes Silber geeignet, wie am Beispiel von 20k gezeigt werden konnte.
Die Umsetzungen werden am besten mit den frisch hergestellten Salzen 20 in absoluten Lösungsmitteln unter Stickstoff bei etwa 10°C mit überschüssigem Zink durchgeführt.
Die Reaktionsbedingungen, vor allem das verwendete Lösungsmittel, haben nicht nur starken Einfluß auf die Ausbeuten von 3, sondern im Falle von 3f auch auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion.
So erhält man bei der Reaktion von 20f mit Zink in absolutem Acetonitril, nach Chromatographie des Reaktionsgemisches, in geringer Ausbeute (1,5 %) das 1,2-TTF 3f', das in dunkelroten Nadeln (Fp. 147-149°C) kristallisiert. (Daneben entsteht ebenfalls in sehr geringer Ausbeute eine Substanz, die dem Massenspektrum nach ein Schwefelatom weniger als 3f enthält, und der möglicherweise die Struktur 85 zukommt.(Vergl. hierzu S. 109 .)



85

Führt man die Umsetzung dagegen in Dimethyl-formamid durch, so erhält man ein Isomeres von 3f', sehr wahrscheinlich die andere cis-trans-isomere Form 3f" (41 %) als ziegelrote, rautenförmige Mikrokristalle (Schmelzpunkt 212-213°C).
Eine Zuordnung der Konfiguration wurde nicht durchgeführt.

Tabelle 12 enthält Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Kupplungsreaktionen:

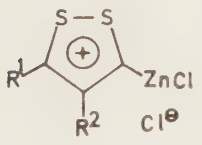
Tabelle 12

eingesetztes Salz	Metall	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur a)	Ausbeute an 3 (%)
20f	Zn	CH_3CN	0°C	1.5 (3f')
20f	Zn	DMF	RT	41 (3f")
20j	Zn	CH_3CN	10°C	59
20k	Zn	Aceton/ EtOH	RT	15
20k	Zn	CH_2Cl_2	RT	6-7
20k	Zn	CH_2Cl_2	-40°C	15-29
20k	Zn	CH_3CN	RT	23
20k	Zn	CH_3CN	10°C	39-48
20k	Ag	CH_2Cl_2	-20°C	13

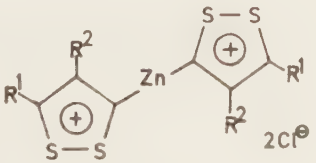
a) RT = Raumtemperatur

Als Nebenprodukte treten immer die Trithione 8[+)] und, je nach Reaktionsbedingungen, auch die Thiophthene 26 und die Dithiolone 21 auf.

Bei der Umsetzung von 20k in Methylenchlorid entstehen außerdem noch gelbe, zink- und chlorhaltige Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung. Sie zeigen alle im IR-Spektrum eine für das 4,5-(3,4-)Diphenyl-1,2-dithiolium-Kation 9k typische Bande bei etwa 1380 cm^{-1}. Möglicherweise handelt es sich dabei um Verbindungen folgenden Typs:



oder

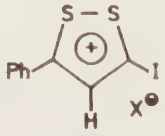


+) R. MAYER und Mitarbeiter [67] erhielten ebenfalls Trithione bei der Umsetzung von 20 mit Zink in sauerer Lösung.

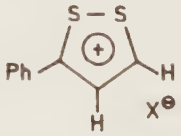
Obwohl diese Substanzen kristallin sind und scharfe Schmelzpunkte aufweisen, konnten ihre Analysendaten weder mit obigen noch mit anderen in Frage kommenden sinnvollen Strukturen in Einklang gebracht werden.
Versuche, mit dieser Methode auch die 1,2-TTF 3a, 3d, 3g und 3h darzustellen, mißlangen. Aus den teerigen Reaktionsgemischen konnten als definierte Produkte nur die entsprechenden Trithione 8 isoliert werden.

I.2.1.2. Reduktive Kupplung von 3-Chlor-1,2-dithiolium-chloriden 20 mit Titan(III)-chlorid

Eine neuere Arbeit von G.A. OLAH [69], der mit einem Titantetrachlorid/Lithiumalanat-Reagens Aryldichlormethane zu Olefinen koppelte, war der Anlaß, die reduktive Kupplung der Salze 20 auch mit wäßriger Titan(III)-lösung zu versuchen.
R. MAYER und J. FAUST [70] brachten schon das Salz 75h (X = I) mit dem zuletzt genannten Reagens zur Reaktion. Neben dem gewünschten 1,2-Dithioliumsalz 9h (X = I) isolierten sie noch das Trithion 8h. Von einer Bildung des 1,2-TTF 3h wurde nicht berichtet.

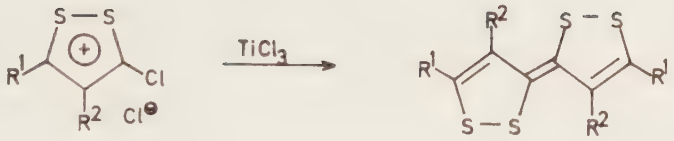


75h



9h

Bei den eigenen Versuchen konnten mit wäßriger Titan(III)-chlorid-Lösung die 1,2-TTF 3f, 3h und 3k erhalten werden.



20 3

a: $R^1 = R^2 = H$

d: $R^1 = R^2 = CH_3$

f: $R^1 = R^2 = CH{=}CH{-}CH{=}CH$

g: $R^1 = H; R^2 = Ph$

h: $R^1 = Ph; R^2 = H$

k: $R^1 = R^2 = Ph$

Die Umsetzungen wurden bei Raumtemperatur auf unterschiedliche Art und Weise vorgenommen:

Methode A: Zu einer Lösung oder Suspension der Salze 20 wurde unter Rühren die $TiCl_3$-Lösung zugetropft.

Methode B: Die $TiCl_3$-Lösung wurde in einem Lösungsmittel vorgelegt und unter Rühren portionsweise mit den feingepulverten Salzen 20 versetzt.

Methode C: Die feingepulverten Salze wurden direkt in die wäßrige $TiCl_3$-Lösung eingetragen.

In Tabelle 13 sind die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der durchgeführten Umsetzungen angegeben:

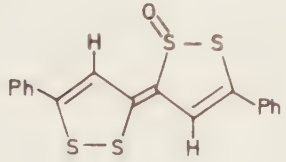
Tabelle 13

eingesetztes Salz	Methode	Lösungsmittel	Molverhältnis Salz 20: $TiCl_3$	Ausbeute an 3 (%)
20f	A	CH_3CN	1:1	20 (3f')
20h	A	THF	1:2	9
20h	B	THF	1:2	10
20h	B	DEGDME[a)]	1:4	20
20h	B	DEGDME[a)] (+LiCl)	1:4	12
20h	B	CH_3OH	1:5	14,5
20k	A	CH_3CN	ca. 1:2	38
20k	B	CH_3CN	1:2	35
20k	B	CH_3OH	1:4	32-55
20k	C	-	ca. 1:6	38

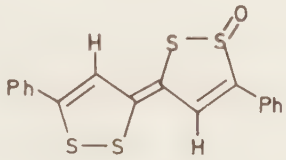
a) DEGDME = Diethylenglykol-dimethylether

Während 3k und 3f' bei dieser Darstellungsweise relativ sauber anfallen und durch Umkristallisieren gereinigt werden können, muß 3h durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) isoliert werden. Dabei erhält man mit der ersten, schnell laufenden, violetten Fraktion ein Gemisch der beiden cis-trans-Isomeren von 3h. Neben dem Trithion 8h läßt sich aus einer gleichfalls violetten, kaum wandernden Zone ein weiteres Produkt isolieren, bei dem es sich, dem Massenspektrum und der Analyse nach, um eine Verbindung mit einem Sauerstoffatom mehr als 3h handelt. Eine intensive Doppelbande im IR-

Spektrum dieser Substanz bei 1062 cm^{-1} und 1072 cm^{-1} legt die Vermutung nahe, daß es sich dabei vielleicht um eines der Sulfoxide 86a oder 86 b handelt.



86a

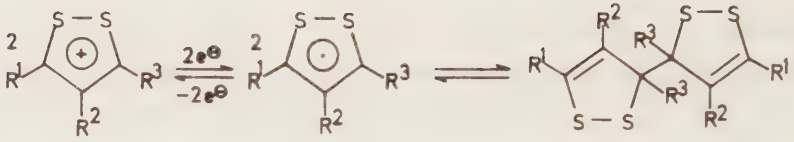


86b

Bei orientierenden Versuchen mit den Salzen 20a, 20d und 20g,mittels Titan(III)-chlorid die entsprechenden 1,2-TTF zu erhalten, konnte dünnschichtchromatographisch nur die Entstehung der zugehörigen Trithione 8 nachgewiesen werden. Die Umsetzung von 20k mit dem Titantetrachlorid/Lithiumalanat-Reagens in Tetrahydrofuran, wie es G.A. OLAH [69] bei der reduktiven Kupplung von Aryldichlormethanen verwendete, führt ebenfalls zu 3k. Die Ausbeute beträgt jedoch nur vier Prozent. Es liegt nahe, daß hier das Lithiumalanat hydrierend auf die labile Disulfidgruppe einwirkt.

I.2.1.3. Chemismus der Kupplungsreaktionen

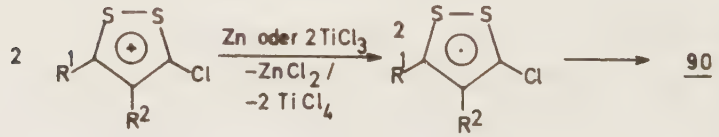
C.TH. PEDERSEN, V.D. PARKER und K. BECHGAARD [71-74] untersuchten das elektrochemische Verhalten von 1,2-Dithiolium-Salzen 9. Durch kathodische Reduktion von 9 erhielten sie über die 1,2-Dithiolyl-Radikale 87 die Dimeren 88, welche durch anodische Oxidation wieder in 9 übergeführt werden konnten.



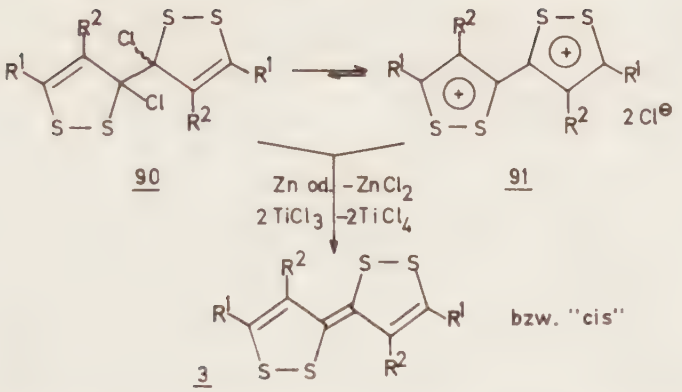
9 87 88

Für den Fall $R^1 = R^3$ = Ph und R^2 = H liegt das Gleichgewicht zwischen 87 und 88 bei Raumtemperatur ganz auf der Seite des stabilen Radikals 87 [72, 73], das durch ESR-Messungen nachgewiesen wurde. Ist R^3 = H, so liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Dimeren 88, die zwar isoliert [71], nicht jedoch oxidativ in die 1,2-TTF 3 überführt werden konnten [74]. Die Autoren geben an, daß kathodische Reduktion und anodische Rückoxidation quantitativ verlaufen [71, 72], was bedeutet, daß bei diesen elektrolytischen Kupplungen keine Trithione 8 entstehen.

Die Bildung der 1,2-TTF 3 aus den Salzen 20, sowohl bei der Reaktion mit Zink wie mit Titan(III)-chlorid, läuft sehr wahrscheinlich ebenfalls über 1,2-Dithiolyl-Radikale nach folgendem Mechanismus ab:



20 89 90

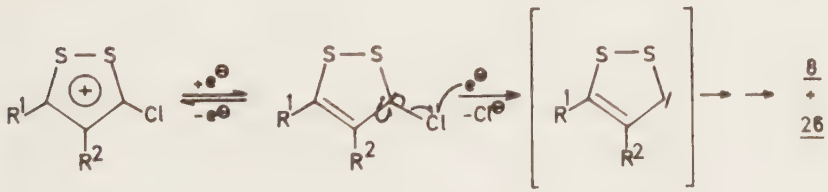


90 91 3

Durch Einelektronenübergang vom Metall bzw. Metallkation auf die Dithiolium-Ionen entstehen 1,2-Dithiolyl-Radikale 89, welche zu den Bi-1,2-Dithiolylen 90 dimerisieren. Sie dürften sich rasch durch Ionisierung zu den Dikationen 91 stabilisieren. Weitere Reduktion liefert dann die 1,2-TTF 3. Der letzte Schritt dieser Reaktionsfolge läßt sich, wie auf S. 88 gezeigt wird, verifizieren.

Die "direkte" Dehalogenierung von 90 zu 3 ohne den "Umweg" über 91 ist ebenfalls in Betracht zu ziehen.

Die Bildung der Trithione 8 und der Thiophthene 26 kann wieder mit einer Carben- bzw. carbenoiden Zwischenstufe (vgl. S. 27 und S. 28), die in einer Konkurrenzreaktion entsteht, gedeutet werden.



20 89 4 8 + 26

Im Gegensatz zu den 1,2-Dithiolium-Kationen 9 (R^3 = Ph, H; S. 68), die von C.TH. PEDERSEN und seinen Mitarbeitern bei den elektrochemischen Kupplungsreaktionen (bei denen keine Trithione auftraten) eingesetzt wurden, besitzen die Salze 20 (R^3 = Cl)

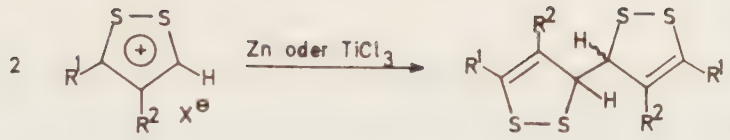
eine gute Abgangsgruppe. Das Auftreten des Carbens 4 oder einer carbenoiden Zwischenstufe scheint daher bei der Kupplung der Salze 20 gut möglich zu sein.

I.2.2. Dehydrierung von Bi-(1,2-dithiol-3-ylen)("Dihydro-1,2-TTF") 92

Wie schon auf S. 68 erwähnt, gelang es C.TH. PEDERSEN nicht, die durch kathodische Reduktion der Dithioliumsalze 9 erhaltenen Bi-1,2-dithiol-3-yle 92 (R^3 = H) auf chemischem Wege oder anodisch zu dehydrieren [74].
Aus zwei Gründen wurde die Dehydrierung von 92 trotzdem in Angriff genommen. Sie ist nicht nur eine neue Entstehungsweise für die 1,2-TTF 3, wenn sie zu den gleichen Produkten führt wie die Kupplungsreaktionen in I.2.1., sondern auch ein Beweis für die C-3 / C-3'-Verknüpfung der beiden Dithiolringe in den 1,2-TTF. Diese ist in 92 schon vorgegeben und wurde am Beispiel von 92k durch Raney-Nickel-Entschwefelung desselben zu 1,2,5,6-Tetraphenylhexan gesichert [74].

I.2.2.1. Darstellung der Bi-(1,2-dithiol-3-yle)("Dihydro-1,2-TTF") vom Typ 92

Mangels einer geeigneten Elektrolyseapparatur wurde eine reduktive Kupplung von 9 auf chemischem Wege versucht. Als Reduktionsmittel boten sich wiederum Zink und Titan(III)-chlorid an.



9

a: $R^1 = R^2 = H$
g: $R^1 = H; R^2 = Ph$
h: $R^1 = Ph; R^2 = H$
j: $R^1 = Ph; R^2 = CH_3$
k: $R^1 = R^2 = Ph$

92

Tabelle 14: Versuchsbedingungen und Ausbeuten bei den reduktiven Kupplungen von 9

eingesetztes Salz	X	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Ausbeute[a] an 92 (%)
9a	Br	$TiCl_3$	CH_3OH	3
9g	Br	Zn	DMSO	4,5
9h	Br	Zn	CH_2Cl_2	9
9h	Br	Zn	DMSO	17
9h	Br	$TiCl_3$	$H_2O/H^{\oplus}$	5-9
9j	I	Zn	DMSO	26,5-69
9k	Br	Zn	CH_2Cl_2	69
9k	Br	Zn	CH_3OH	28

a) Auch hier entstehen wieder die Trithione 8 als Nebenprodukte.

Die Umsetzungen wurden mit einem Überschuß an Zink bzw. Titantrichlorid bei Raumtemperatur durchgeführt.
Die Anwendung von $TiCl_3$ an Stelle von Zink bei der Darstellung von 92h bringt keine wesentlichen Vorteile. Da jedoch der Grundkörper 92a - wenn auch nur in sehr schlechter Ausbeute - mit Titan(III)-chlorid erhalten werden konnte, nicht aber mit Zink, wie Vorversuche zeigten, sollte man diese Methode bei

zukünftigen reduktiven Kupplungen von 9 im Auge behalten.

Die C-3 und C-3'-Brückenkohlenstoffatome der Verbindungen 92 sind Chiralitätszentren. Tatsächlich ließen sich durch fraktionierte Kristallisation für die Beispiele 92j und 92k je zwei Diastereomere erhalten.

92j': Schmelzpunkt 137-138,5°C 92k': Schmelzpunkt 163,5-164°C
92j": Schmelzpunkt 120-121,5°C 92k": Schmelzpunkt 157-158,5°C

92k ist mit der von C.TH. PEDERSEN [71] bei der kathodischen Reduktion von 9k gefundenen Substanz identisch (Vergleich des Voltagramms, IR- und Massenspektrums)+).
Die in Tabelle 14 angegebenen Ausbeuten für Beispiel 92h beziehen sich auf die sofort kristallin anfallenden Anteile (vergleiche experimenteller Teil).

Da die Mutterlaugen der Reaktionslösungen sich im weiteren Verlauf der Aufarbeitung dunkel färbten, was auf eine Oxidation von 92h zu 3h schließen läßt (möglicherweise ist ein Konformationsisomeres von 92h besser löslich und besonders leicht dehydrierbar), wurden sie nicht weiter aufgearbeitet, sondern direkt der Luftoxidation unterworfen (s.w.u.).

I.2.2.2. Oxidation der Dihydro-1,2-TTF 92

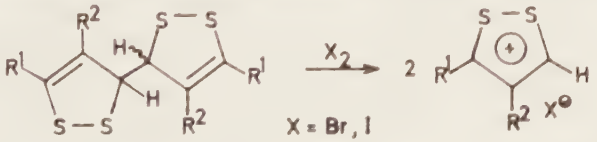
Leitet man etwa einen Tag Luft durch die oben erwähnten Mutterlaugen der Kupplungsreaktionen von 9h (X = Br) mit Zink, so kann man mittels Säulenchromatographie (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) aus der am schnellsten laufenden,violetten Zone ein Gemisch der cis-trans-isomeren Dehydrierungsprodukte 3h in 3,5-prozentiger

---

+) Herrn Prof. Dr. C.TH. PEDERSEN sei an dieser Stelle für die freundlicherweise durchgeführte Identifizierung gedankt.

Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte Dithioliumbromid 9h) isolieren.
Bessere Ergebnisse erzielt man bei Verwendung von Oxidationsmitteln. Setzt man das reine 92h mit Iodosobenzol-diacetat in Chloroform um, so entsteht ein Gemisch der cis-trans-Isomeren von 3h in 26-29-prozentiger Ausbeute. Mit Selendioxid in Methylenchlorid beträgt die Ausbeute sogar 67 Prozent.

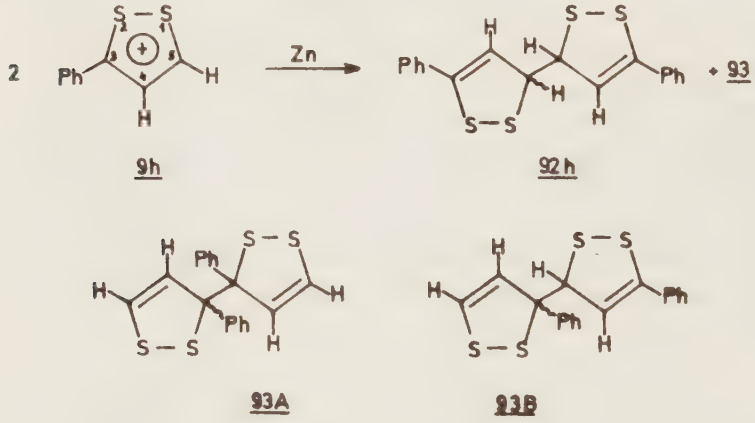
Die Diastereomeren 92k' und 92k" können nicht mit Luft zu 3k oxidiert werden. Die Dehydrierung gelingt jedoch mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon (DDQ) in siedendem Benzol (Ausbeute 49 %) bzw. mit Selendioxid in Methylenchlorid (46 %). Ein Überschuß an Oxidationsmitteln muß vermieden werden, da 3k selbst mit DDQ und Selendioxid reagiert (vgl. Abschnitt I.3.2.).
Für 92j' und 92j" konnte noch kein geeignetes Oxidationsmittel gefunden werden. Die Verbindungen reagieren zwar mit DDQ, Selendioxid und Iodosobenzol, in den Reaktionslösungen läßt sich jedoch 3j dünnschichtchromatographisch nicht nachweisen. Von Sauerstoff oder Schwefel wird 92j nicht angegriffen.
Mit Iod oder Brom bilden sich aus den Dihydro-TTF 92 wieder die entsprechenden Dithioliumsalze 9 (X = Br, I).



92 9

Bei der Chromatographie der durch Luftoxidation von 92h entstandenen Reaktionslösungen kann aus der gleichen Fraktion, in der sich auch die isomeren 1,2-TTF 3h befinden, eine

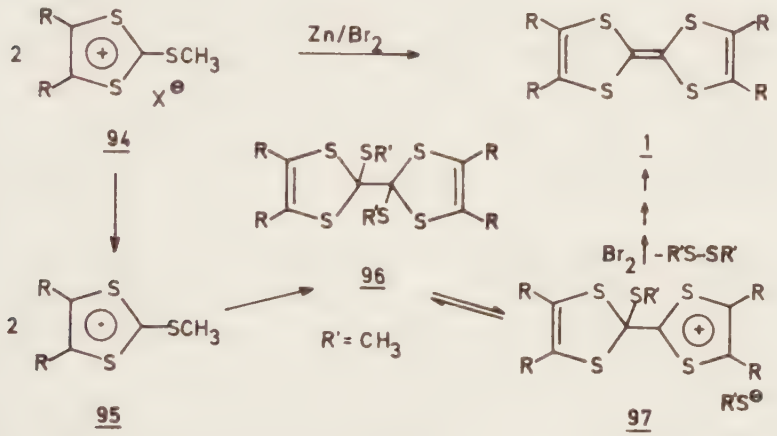
weitere farblose Verbindung 93 isoliert werden, bei der es sich,nach Analyse und Massenspektrum,um ein Isomeres des Dimeren 92h handeln muß. Ob 93 lediglich ein Diastereomeres von 92h darstellt, konnte nicht geklärt werden.
Im Massenspektrum von 93 tritt als zweitstärkster Peak der des Dithioliumkations 9h (m/e = 179; 86 %) auf, womit eine Bi(1,2-dithiolyl)-Struktur wahrscheinlich ist. Gegen die Strukturen 93A und 93B,die Produkte einer ebenfalls möglichen C-3, C-3'- bzw. C-3, C-5'-Kupplung wären , spricht jedoch das Protonen-Kernresonanzspektrum, das mit zwei Quartetts (δ = 4,20 ppm und δ = 6,12 ppm) ,ähnlich wie das von 92h (δ = 4,77 ppm und δ = 6,27 ppm), zwei olefinische und zwei aliphatische Protonen signalisiert.



93 konnte nicht zum 1,2-TTF 3h dehydriert werden.

I.2.3. Kupplung des 3-Methylmercapto-1,2-dithiolium-Kations 60k mit Zink und Brom zum 1,2-TTF 3k

E. FANGHÄNEL [75] beschrieb kürzlich die Synthese von 1,3-TTF 1 aus den Salzen 94 und Zink in Gegenwart von Brom.

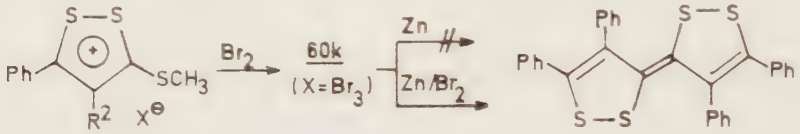


Für den Reaktionsverlauf nimmt er an, daß zunächst mit Zink allein das relativ stabile Radikal 95 entsteht, das durch Dimerisierung das Ortho-thio-oxalat 96 bildet. Die Eliminierung von Dimethyldisulfid soll über das mit 96 im Gleichgewicht befindliche Mono-Kation 97 erfolgen. 97 wird durch Oxidation des Thiolats zu Dimethyldisulfid sowie weiterer Elektronenaufnahme etc. unter schließlicher 1,3-TTF-Bildung aus dem Gleichgewicht entfernt.

Diese Methode läßt sich auch für die Herstellung des 1,2-TTF 3k verwenden.

Setzt man das 3-Methylmercapto-1,2-dithioliumsalz 60k ($X = CH_3SO_4$) (aus dem Trithion 8k und Dimethylsulfat in siedendem Benzol) entsprechend den Literaturangaben in Ethanol mit Brom um, so fällt zunächst ein gelber Niederschlag aus, bei dem es sich aber nur um das Tribromid 60k ($X = Br_3$) handelt. Letzteres reagiert mit Zink alleine, wie es für den Fall

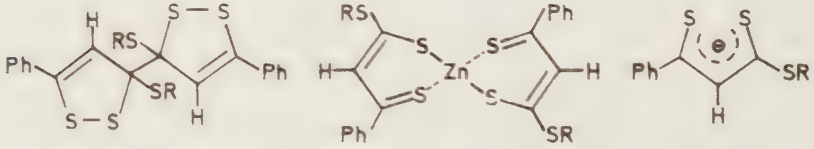
der 2-Methylmercapto-1,3-dithiolium-triiodide 94 (X = I_3)+) beschrieben ist [75], jedoch nicht.
Erst bei Zugabe von Brom entsteht das 1,2-TTF 3k in 35,5-prozentiger Ausbeute.



60h: R^2=H
60k: R^2=Ph
X = CH_3SO_4

3k

Eine einfache Übertragung des oben kurz angedeuteten Mechanismus von E. FANGHÄNEL ist im Falle des 3-Methylmercapto-1,2-dithioliumkations 60h (X = CH_3SO_4), zumindest für den ersten Reaktionsschritt, nicht möglich.
Setzt man nämlich das Salz 60h mit Zink in Methanol ohne Bromzugabe um, so kann man eine scharlachrote Verbindung isolieren. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um die analog 96 formulierte Verbindung 98, sondern um eine zinkhaltige Substanz, die wahrscheinlich die Struktur 99 eines Zink-Chelates des Trithio-benzoyl-essigsäuremethylesters besitzt.



98 R = CH_3 99 100

+) Wird das Monoiodid 94 (X = I) eingesetzt, so muß Brom zugegeben werden [75].

Das Dithiolium-Kation 60h wäre dann nicht nur bis zum Radikal, sondern zum Anion 100 "durchreduziert" worden. Eine derartige Struktur erscheint möglich, da C.TH. PEDERSEN und Mitarbeiter [72] bei der kathodischen Reduktion des 3,5-Diphenyl-1,2-dithiolium-Kations das Anion des Dithio-dibenzoyl-methans erhielten:

Das UV-Spektrum des Zink-Chelat-Komplexes dieses Anions besitzt ein längstwelliges Maximum bei 480 nm (ε = 23000). Das Maximum der Verbindung 99 liegt bei 455 nm (ε = 28730).

Wird 60h (X = CH_3SO_4) mit wäßriger Titan(III)-chloridlösung umgesetzt, so kann man nach Extraktion des Reaktionsgemisches mit Äther, in der organischen Phase, mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie, als Hauptprodukt eine orange Substanz mit einem ähnlichen R_F-Wert wie 99 nachweisen. Möglicherweise handelt es sich um das Titan-Chelat von 100. Eine Reinisolierung durch Kristallisation oder Chromatographie gelang nicht.

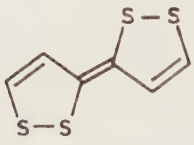
Überläßt man eine Lösung dieser Substanz sich selbst, so ist in ihr nach zwei Tagen die orange Verbindung dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachzuweisen. Dagegen enthält sie ein Gemisch vieler neuer Verbindungen, aus dem durch Säulenchromatographie (Schwefelkohlenstoff/Kieselgel) das 1,2-TTF 3h in einer Ausbeute von nur 2,8 % isoliert werden kann.

I.3. Eigenschaften und Reaktionen der 1,2-1',2'-Tetrathiafulvalene 3

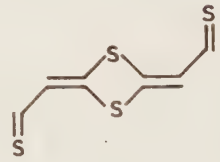
I.3.1. Struktur und spektroskopische Eigenschaften der 1,2-TTF 3

I.3.1.1. Struktur der 1,2-TTF 3

Von den zahlreichen Strukturmöglichkeiten, die ad hoc für das C_6S_4-Gerüst der 1,2-TTF 3 in Frage kommen, können aufgrund des unter 1.) gebrachten Arguments nicht nur alle Formeln mit nicht durchlaufender Kohlenstoffkette (wie etwa die der "Bis-thioxodesaurine"7) ausgeschlossen werden; es liefert vielmehr auch einen chemischen Beweis für die schon bisher benutzte Bi-(1,2-dithiol-3-yliden)Struktur 3.



3



7

Andere, von 3 verschiedene Strukturen, werden zumindest durch einen der folgenden Punkte widerlegt:

1.) Die Synthese über die Dihydro-1,2-TTF 92 (vgl. S. 70)

In den Dihydro-1,2-TTF 92 ist eine C-3,C-3'-Verknüpfung+) der beiden Dithiolringe vorgegeben, wie von C.TH. PEDERSEN bewiesen wurde [74] (vgl. S.70).

+) Eine derartige Verknüpfung wurde übrigens auch auf Grund der π-Elektronendichte-Verteilung im entsprechenden 1,2-Dithiolylradikal (semiempirische LCI-SCF-MO-Methode) für die Stammverbindung 92a vorhergesagt [76].

2.) Cis-trans-Isomerie (vgl. S.85)

Die nach Struktur 3 zu erwartenden geometrischen Isomeren wurden für 3f und 3h nachgewiesen.

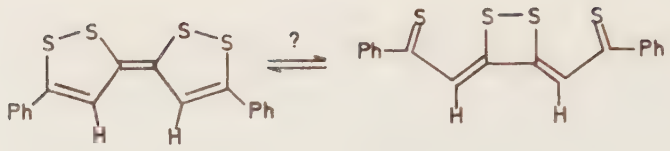
a) Diese Isomeren lassen sich im Falle 3h reversibel ineinander überführen, was gegen eine Struktur- und für eine Stereo-Isomerie spricht.
b) Die UV-Spektren (zumindest die der Isomeren 3h) zeigen große Ähnlichkeit (vgl. S.81).
c) Von den am C-4 methyl- bzw. phenyl-substituierten 1,2-TTF 3j und 3k konnten bis jetzt noch keine Isomeren gefunden werden. Sterische Wechselwirkungen der Substituenten in C-4- und C-4'-Stellung, die bei den cis-Isomeren von 3j und 3k zu vermuten sind, könnten dafür der Grund sein.

3.) Chemisches Verhalten (vgl. I.3.2.)

Die Reaktionen der Verbindungen 3 stimmen vielfach mit denen der 1,3-TTF 1 überein.

4.) Spektren (vgl. auch I.3.1.2.)

Mit Ausnahme von 3h' (mittelstarke Bande bei 1140 cm^{-1}) weisen die Verbindungen 3 in ihren Infrarot-Spektren keine oder nur sehr schwache Absorptionen in dem für (konjugierte) Thiocarbonylverbindungen charakteristischen Bereich zwischen (1143-1156 cm^{-1}) 1053-1234 cm^{-1} auf [77]. Für 3h" konnte der Beweis für ein Fehlen von Thioxogruppen mit Hilfe der ^{13}C-Kernresonanzspektroskopie erbracht werden (s.S.82).
Für das Isomeren-Paar 3h' und 3h" sollte bis zur endgültigen Klärung (evtl. mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse), neben der cis-trans-Isomerie, auch eine - auf Grund des genannten IR-Befunds für 3h' noch nicht auszuschließende-Tautomerie zwischen der cis-Form von 3h und 101 im Auge behalten werden.



3h "cis" 101

I.3.1.2. Eigenschaften und Spektren

Eigenschaften

Die hergestellten 1,2-TTF 3 sind tief farbige, kristalline Verbindungen, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder nur mäßig löslich sind, was die spektroskopische Untersuchung oft sehr erschwert.

Spektren

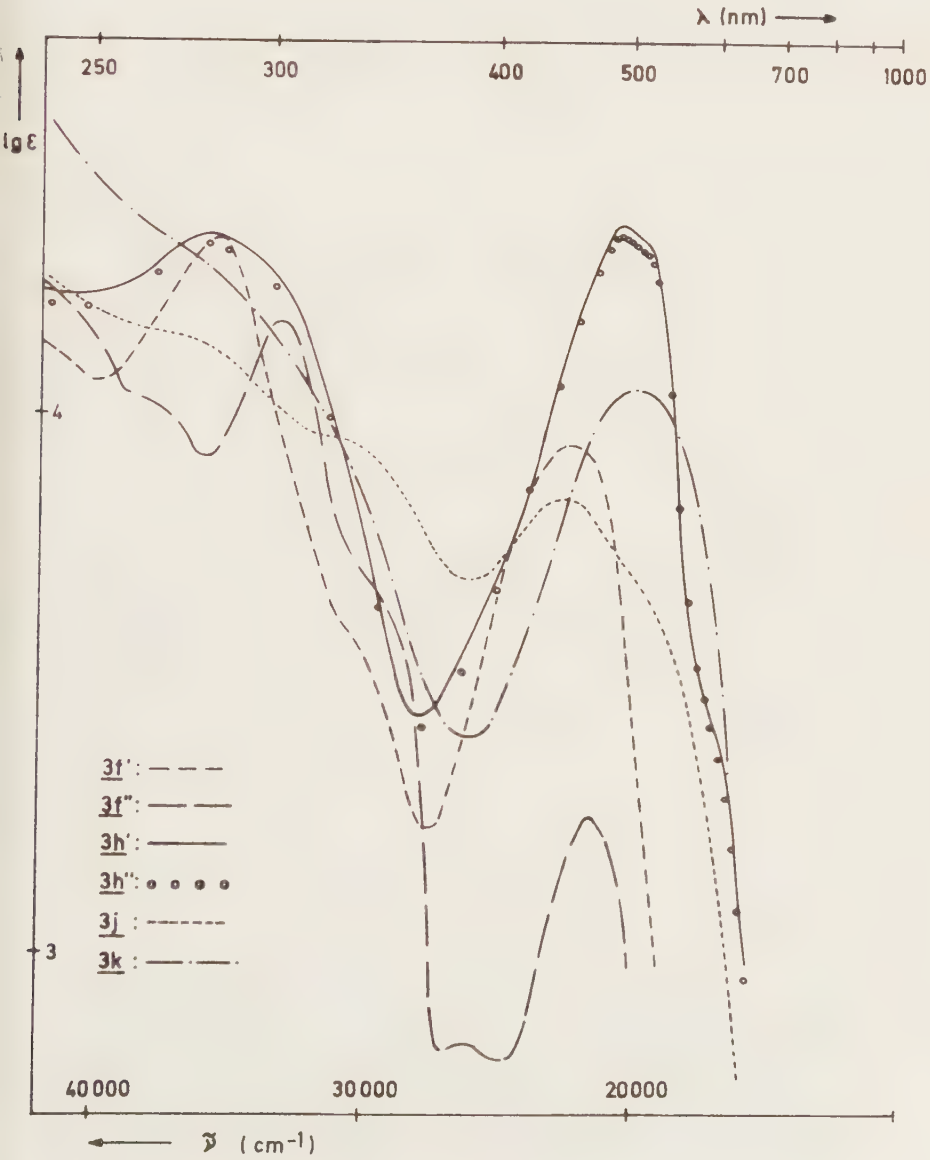
a) Elektronenspektren

Abbildung 1 auf S. 81 gibt die UV-Spektren der synthetisierten 1,2-TTF 3 wieder.

Die längswelligen Maxima aller Verbindungen 3, die erlaubten $\pi \longrightarrow \pi^*$-Übergängen zugeordnet werden, verschieben sich beim Wechsel des Lösungsmittels von Chloroform zu Schwefelkohlenstoff um 15 bis 40 nm bathochrom. Bei ähnlich unpolaren Lösungsmitteln [78] wie Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff ist dieser Effekt weniger ausgeprägt.

Auffallend ist auch, daß sich die Spektren der zusammengehörigen geometrischen Isomeren 3h' und 3h" nur in CS_2 voneinander unterscheiden (vgl. Abb. 2 S.87), während sie in anderen Lösungsmitteln ($CHCl_3$, CCl_4, Cyclohexan, EtOH) praktisch identisch sind . Bemerkenswert ist auch der hohe Wert der molaren Extinktion (ε = 9665) der längstwelligen Schulter im Spektrum von 3h' in CS_2 verglichen mit dem des in $CHCl_3$ aufgenommenen Spektrums (ε = 2370). Ferner besitzt auch die längstwellige Bande von 3f" eine auffallend niedrige Extinktion (ε = 1780).

Abbildung 1: UV-Spektren der synthetisierten 1,2-TTF 3 in Chloroform



b) Infrarot-Spektren

Die Schwingungsspektren der 1,2-TTF 3 zeichnen sich durch ihre Bandenarmut, vor allem im Fingerprintbereich,aus. Lediglich im Gebiet der aromatischen C-H-"out-of-plane"-Schwingungen unterhalb 900 cm^{-1} sind starke Absorptionen zu beobachten.

c) Kernresonanzspektren

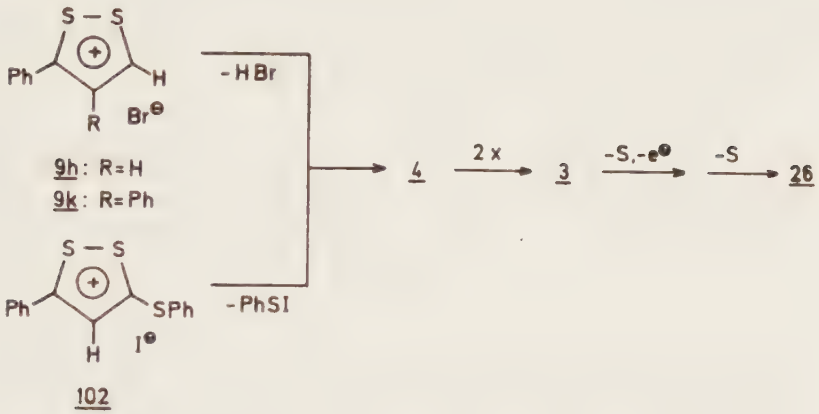
Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen 3 wurden nur von 3h' und 3h" ^{1}H-NMR-Spektren angefertigt (vgl. dazu Fußnote S.86). Für die Aufnahme eines ^{13}C-Kernresonanzspektrums reichte nur die Löslichkeit von 3h" in Pentadeutero-Pyridin bei 80°C aus. Das Vorliegen einer Thiocarbonylfunktion in 3h" kann mit diesem Spektrum ausgeschlossen werden, da in dem für die C=S-Funktion typischen Bereich [79] um 200 ppm keine Signale zu beobachten sind.

d) Massenspektren

Alle Massenspektren der hergestellten 1,2-TTF zeigen die Peaks der Molekülionen,der um ein oder zwei Schwefelatome ärmeren Fragmentionen+) sowie der dazugehörigen zweifach geladenen Ionen. Nur bei den Benzoderivaten 3f' und 3f" sind die Molekülpeaks auch die Basispeaks. Bei den Verbindungen 3h', 3h" und 3k dagegen sind die Peaks der um zwei Schwefelatome ärmeren Ionen, d.h. die der entsprechenden Thiophthene 26, die intensivsten.
Der Basispeak bei 3j entspricht dem Ion des Trithions 8j. Entsprechende Peaks treten aber in den Massenspektren der anderen 1,2-TTF nicht auf.

+) Es ist sehr bemerkenswert, daß diese Peaks auch in den Massenspektren der 1,2-Dithiolium-bromide 9h und 9k (X = Br)[80] und des Phenylmercapto-1,2-dithiolium-iodids 102 [81] gefunden wurden; bei 9h auch der des zugehörigen 1,2-TTF 3h. Die Autoren nehmen an, daß zunächst rein thermisch durch HBr-Abspaltung bzw. (C_6H_5SI)-Eliminierung, über die entsprechenden Carbene 4,die Tetrasulfide 3 entstehen, die dann bei der Ionisierung ein oder zwei Schwefelatome verlieren (vgl. Schema III, S. 83 oben).

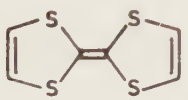
Schema III: (vgl. Fußnote S. 82)



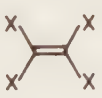
I.3.2. Reaktionen der 1,2-TTF 3

I.3.2.1. Allgemeines

1,3-TTF 1 können als Tetrathio-ethylene der allgemeinen Struktur 103a aufgefaßt werden.



1

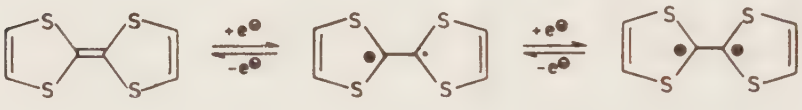


103

a: X=SR
b: X=OR
c: X=NR_2

Sie zeigen im Vergleich mit den ihnen strukturell verwandten "elektronenreichen" Tetraalkoxy- (103b) und Tetraamino- (103c) ethylenen [82, 83] einen erstaunlichen Mangel an Reaktivität gegenüber bestimmten Elektrophilen [84]. D.L. COFFEN [84] empfiehlt daher, sie nicht als "elektronenreiche Olefine" zu bezeichnen. Insbesondere geben die schwefelhaltigen Systeme 103a (X = SR) nicht die typischen Reaktionen unter hälftiger Spaltung des Moleküls an der C/C-Doppelbindung (formal Addukt-Bildung mit den entsprechenden Carbenen) mit speziellen Reagenzien (Acetylendicarbonsäureester, Iso(thio)cyanaten, Arylaziden etc.) [82].

Als gut untersuchte und charakteristische Reaktionen der 1,3-TTF 1 können die stufenweisen und reversiblen Oxidationen durch Halogene [85] oder elektrolytisch [86] zu Radikal- 104 und Di-kationen 105 sowie die Bildung von Charge-transfer-"Salzen" mit Elektronen-Acceptor-Molekülen angesehen werden [10, 87].



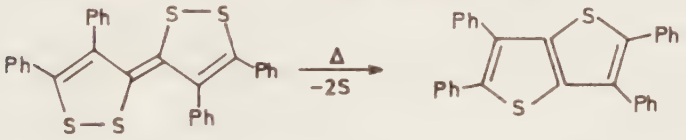
1 104 105

Spaltungen der zentralen Doppelbindung oder Cycloadditionen an dieselbe, wie sie für elektronenreiche Olefine 103b und 103c bekannt sind [82], wurden bei den 1,3-TTF 1 - wie angedeutet - nicht beobachtet.
Für die neue Verbindungsklasse der 1,2-TTF 3 war zunächst festzustellen, ob ihre Reaktionen mit denen der 1,3-TTF 1 vergleichbar sind, oder ob ihr chemisches Verhalten mehr denen der üblichen "elektronenreichen Olefine" ähnelt,und ob sie eventuell doch als dimere (nucleophile ?) Carbene reagieren.

Gegenüber den Verbindungen der 1,3-Reihe war wegen der bekannten Labilität der Disulfid-Bindung noch mit zusätzlichen interessanten Reaktionsmöglichkeiten zu rechnen.
Für die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurde als Modell fast ausschließlich das 1,2-TTF 3k ($R^1 = R^2 = Ph$) herangezogen, weil dieses am leichtesten zugänglich ist. Es ist deshalb durchaus möglich, daß in speziellen Fällen bei entsprechender Substitution noch andere, neue Reaktionsweisen gefunden werden können (vgl. z.B. S.105).

I.3.2.2. Thermolyse der 1,2-TTF 3

Obwohl diese Reaktion, bei der aus den 1,2-TTF 3 die entsprechenden Thiophthene 26 entstehen, besser an das Ende dieses Kapitels passen würde, soll sie zuerst besprochen werden, weil sie bei vielen Umsetzungen der 1,2-TTF als Nebenreaktion auftritt.
Erhitzt man z.B. 3k eine Stunde in siedendem Tetralin, so entfärbt sich die violette Lösung und das Thiophthen 26k kann in 80-prozentiger Ausbeute isoliert werden.



3k 26k

I.3.2.3. Cis-trans-Isomerie

Am Beispiel von 3h konnte die Reversibilität der cis-trans-Isomerisierung gezeigt werden:

3h "trans" 3h "cis"

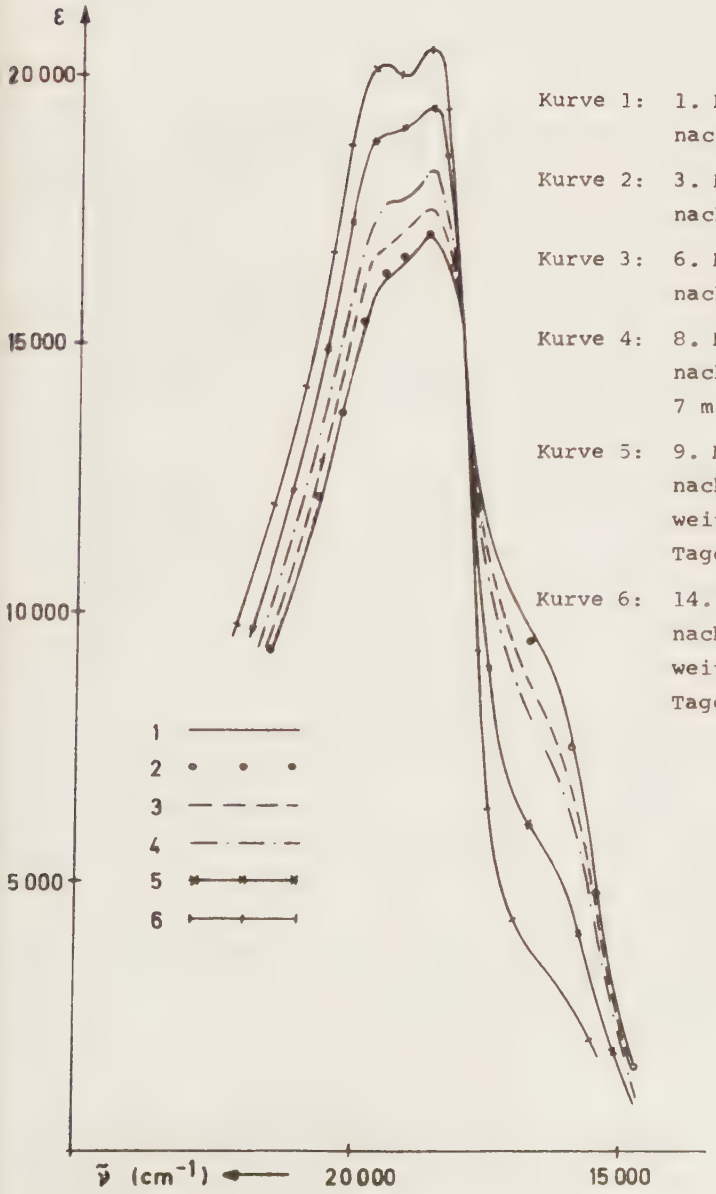
Löst man 3h' oder ein Isomerengemisch aus 3h' und 3h" in heißem Pyridin und erwärmt etwa zwei Stunden, so erhält man nach Ausfällen mit Ethanol sehr reines 3h". Dieses kann wieder in 3h' umgewandelt werden, wenn man es in wenig heißem Chloroform löst. In diesem Lösungsmittel stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren ein, wobei sich beim Erkalten das schwerer lösliche 3h' anteilig kristallin abscheidet. Durch ge-

zieltes Einengen der Mutterlauge läßt sich weiteres 3h' gewinnen, wobei natürlich darauf zu achten ist, daß nicht gleichzeitig auch 3h" mit auskristallisiert.
3h' bildet violette Nadeln mit kupfernem Oberflächenglanz und löst sich blauviolett in CS_2. Die ebenfalls violetten Nadeln von 3h" zeigen grünen Oberflächenglanz und liefern eine rotviolette CS_2-Lösung.
Läßt man diese Lösungen am Licht stehen, so gleichen sich die Farben an, was auf die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den Isomeren hindeutet.
Abbildung 2 auf S. 87 zeigt die längstwelligen Maxima bei 513 und 539 nm und die Schulter bei ca. 600 nm im Elektronenspektrum von 3h' in CS_2 und deren Änderung unter Lichteinwirkung.

Man erkennt deutlich einen isosbestischen Punkt und die Rückbildung der Schulter bei zunehmender Extinktion der Maxima, wobei nach ungefähr zwei Stunden nahezu die Bandenlagen und Extinktionen erreicht werden, wie man sie bei der Aufnahme eines UV-Spektrums von 3h" in CS_2 erhält. Dabei kann es sich wohl nicht um das Spektrum des reinen 3h", sondern wieder nur um das eines Gleichgewichtsgemisches von 3h' und 3h" handeln. Läßt man nämlich das Lösungsmittel einer derartig belichteten Lösung langsam abdunsten, so kristallisieren beide Isomeren aus+).

+) Das ^{1}H-NMR-Spektrum einer frisch bereiteten Lösung von 3h' in CS_2 weist neben dem Signal der Phenylprotonen bei δ = 7,43 ein Signal bei δ = 6,48 ppm auf. Wird, nachdem die Lösung längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt wurde, erneut ein Spektrum angefertigt, so ist ein neuer Peak bei δ = 6,98 ppm zu erkennen. Wegen der geringen Konzentration der Lösung ist eine exakte Integration der Signale – und damit eine genaue Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration – nicht möglich.

Abbildung 2: Cis-trans-Isomerisierung von 3h' in CS_2



Kurve 1: 1. Messung, 5 min nach dem Lösen

Kurve 2: 3. Messung, 35 min nach dem Lösen

Kurve 3: 6. Messung, 150 min nach dem Lösen

Kurve 4: 8. Messung, 190 min nach dem Lösen; 7 min am Tageslicht

Kurve 5: 9. Messung, 220 min nach dem Lösen; weitere 15 min am Tageslicht

Kurve 6: 14. Messung, 320 min nach dem Lösen; weitere 70 min am Tageslicht

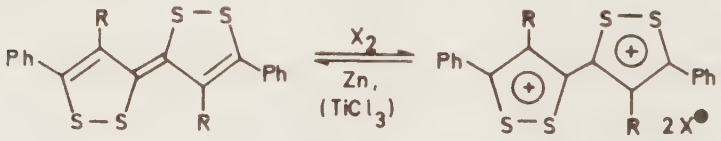
Aus Abbildung 2 geht weiter hervor, daß die Isomerisierung ohne Lichteinwirkung wesentlich langsamer vonstatten geht. (Möglicherweise sind die geringen Veränderungen z.B. zwischen Kurve 1 und Kurve 2 - wenn sie reell sind - nur der Belichtung während der Aufnahme des Spektrums zuzuschreiben).

I.3.2.4. Umsetzungen der 1,2-TTF 3 mit Elektrophilen

Generell charakteristisch für O,N,S-persubstituierte Ethylene 103 sind zweistufige, reversible Redoxsysteme, bei welchen sich oft die Radikal-Kation-Zwischenstufen nachweisen, in manchen Fällen (z.B. beim Dibenzo-1,3,1',3'-tetrathiafulvalen [86, 88]) auch isolieren lassen, falls die Bildungskonstanten für die Semichinon-Stufe groß genug sind. Die folgenden Feststellungen zeigen, daß sich das 1,2-TTF-System völlig analog verhält.

a) Reaktionen mit Halogenen

Die 1,2-TTF 3h', 3h" und 3k reagieren schon bei Raumtemperatur mit Brom in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff glatt zu den orangen Dikationen 106. Diese können durch Zink oder Titan(III)-chlorid wieder zu den 1,2-TTF reduziert werden.

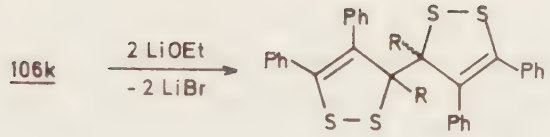


3h: R=H
3k: R=Ph

X=Br

106h: R H
106k: R=Ph

Aus dem Salz 106k (X = Br) entsteht mit Lithiumethanolat der gelbe zweifache Ether 107a.

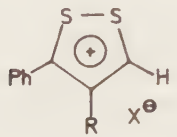


107a: R = OEt
107b: R = Br

Für die angegebene Struktur des Letzteren spricht auch das UV-Spektrum, das vom gleichen Typ ist, wie das des Dihydro-1,2-TTF 92k (R = H) (S.71).

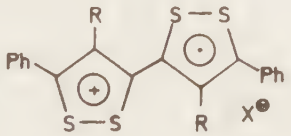
Daß es sich dagegen bei den Verbindungen 106 wirklich um 1,2-Dithiolium-dikationen und nicht etwa um neutrale vicinale Dibromverbindungen des Typs 107b (R = Br) handelt, wird durch ihre salzartigen Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt, Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln) und die für die 1,2-Dithiolium-kationen 9h bzw. 9k typischen Banden+) bei 1460 cm^{-1} und 1375 cm^{-1} in ihren IR-Spektren belegt.

Versetzt man Suspensionen sowohl von 3h' wie von 3h" in Chloroform mit Brom im gleichen Solvens so langsam, daß sich die 1,2-TTF im gleichen Maße nachlösen können, so färbt sich nach Zugabe der halben molaren Menge die Lösung grün und es scheiden sich Niederschläge ab. Aus 3h' und 3h" entsteht das gleiche Produkt, bei dem es sich sehr wahrscheinlich um das Bromid des Radikalkations 108h (X = Br) handelt.



9

h: R=H
k: R=Ph



108

+) Nach eigenen Beobachtungen weisen alle hier verwendeten 1,2-Dithioliumsalze 9 (und auch 20) eine sehr intensive Bande zwischen 1370 und 1460 cm^{-1} auf.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung weist ebenfalls eine für das 1,2-Dithioliumkation 9h typische Bande bei 1477 cm^{-1} auf, außerdem eine zweite bei 1408 cm^{-1}.
Bei entsprechender Umsetzung von 3k mit Brom konnte ein analoges Radikalkation 108k nicht isoliert werden, da es - vermutlich wegen seiner besseren Löslichkeit - nicht ausfiel,und beim Einengen der purpurroten Reaktionslösung offensichtlich Disproportionierung zu 3k und 106k (X = Br) eintrat.
Umgekehrt komproportionieren 3k und 106k (X = Br) auch zu 108k (X = Br): Im UV-Spektrum einer Chloroform-Lösung eines Gemisches der beiden Komponenten erscheint eine neue Bande bei 885 nm (ε = 3580) (s. Abb. 3, S. 91).

Der Versuch,das Dikation 106k in THF mit Lithiumhydrid in das Dihydro-1,2-TTF 92k zu überführen,scheiterte. Als Reaktionsprodukte wurden vielmehr das Thiophthen 26k und das 1,2-TTF 3k isoliert.
Jedoch schließt die Entstehung dieser Produkte die intermediäre Bildung von 92k keinesfalls aus. Wie ein weiterer Versuch zeigte, reagiert nämlich auch authentisches 92k leicht mit 106k (X = Br) zum 1,2-TTF 3k. 92k könnte also durchaus als Zwischenstufe entstanden und dann mit noch vorhandenem Dikation 106k Komproportionierung zu 3k eingegangen sein. Das Thiophthen 26k bildet sich wahrscheinlich durch Schwefeleliminierung aus 3k.

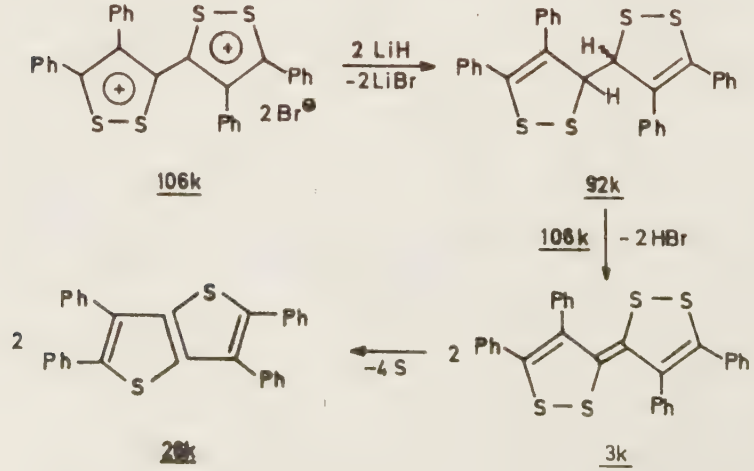
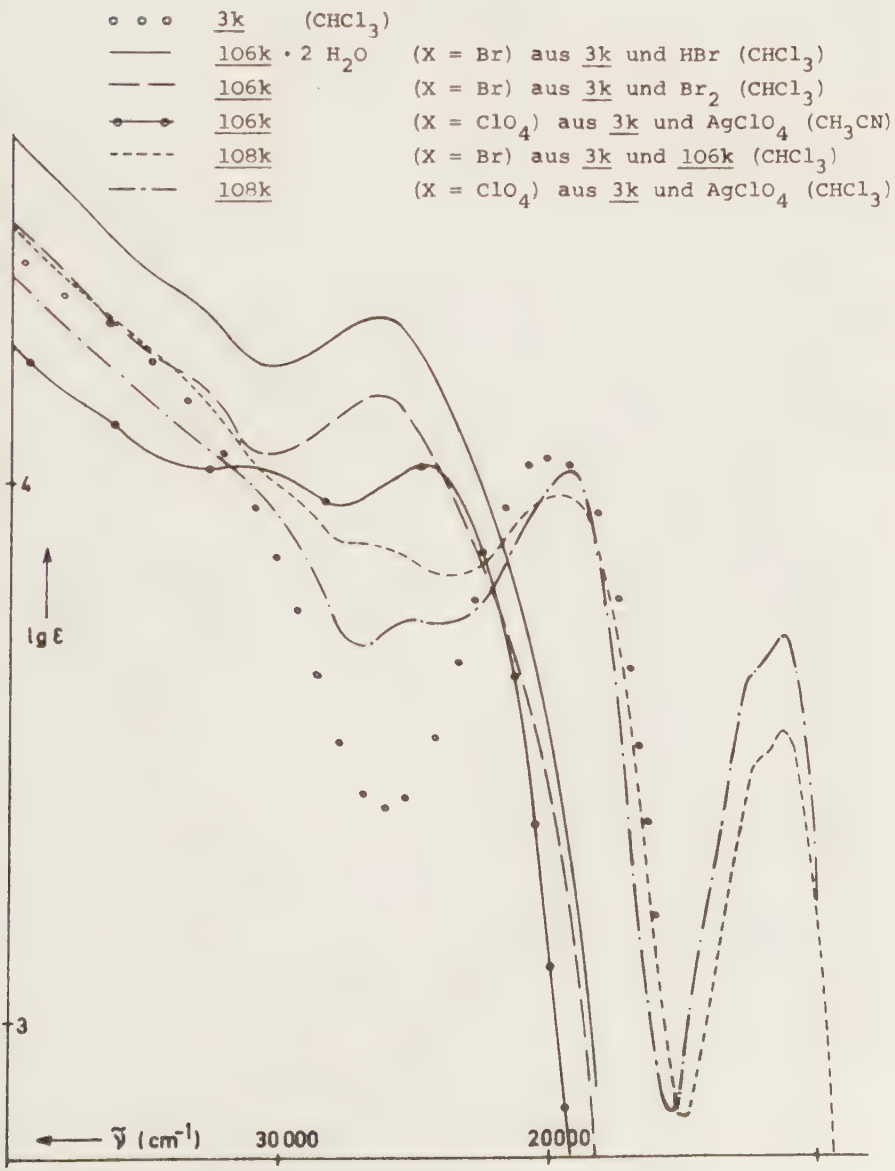


Abbildung 3: UV-Spektren von 1,2-TTF 3k und einigen auf unterschiedliche Weise erhaltenen Dikationen 106k und Radikalkationen 108k

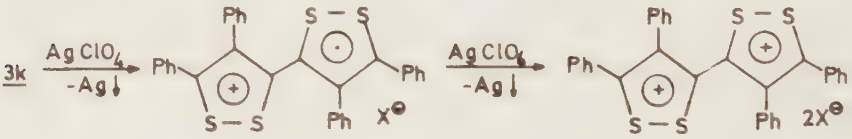


Mit Iod reagiert 3k in Chloroform ebenfalls sofort zu einer schwarzen, kristallinen Verbindung, der der Analyse nach die Zusammensetzung $(1,2\text{-TTF})_2I_7$ zukommt. Derartige stöchiometrisch ungewöhnliche Iodide wurden bemerkenswerterweise auch in der 1,3-TTF-Reihe gefunden [89]. Dort sind z.B. Verhältnisse von 1,3-TTF:I wie 11:8, 24:63 und 8:15 bekannt.

b) Umsetzung von 3k mit Edelmetallsalzen

α) Mit Silbersalzen

Wird 3k in Chloroform suspendiert und mit einer äquimolaren benzolischen Silberperchlorat-Lösung versetzt, so geht es mit violetter Farbe in Lösung und elementares Silber scheidet sich ab. Aus der Lösung isoliert man einen violetten Feststoff, bei dem es sich um das Perchlorat des Radikalkations 108k handeln dürfte, da sein UV-Spektrum große Ähnlichkeit mit dem des Bromids von 108k aufweist (vgl. Abb. 3, S. 91, λ_{max} = 895 nm, ε = 5250).



108k X = ClO_4 106k

Die Umsetzung von 3k mit zwei Äquivalenten Silberperchlorat liefert eine orange Lösung. Kristallisiert man nach Entfernen der Lösungsmittel und des ausgefallenen Silbers den Rückstand aus Aceton um, so erhält man schmutziggelbe Kristalle (Deton.-P. 250°C) bei denen es sich, den Analysenwerten nach, um das Perchlorat des Dikations 106k handelt, das noch zwei Mol Aceton gebunden enthält (IR: $\nu_{C=O}$ = 1700 cm^{-1}). Umkristallisation aus Methylenchlorid liefert dagegen das lösungsmittelfreie, gelbe Perchlorat 106k (Deton.-P. 258°C), dessen UV-Spektrum (vgl. Abb. 3, S. 91)

dem von 106k (X=Br) entspricht. Auf eine Analyse mußte allerdings wegen der heftigen Detonation bei der Verbrennung verzichtet werden.
Mit Silbertetrafluoroborat 106k entsteht in ähnlicher Weise das gelbe Tetrafluoroborat 106k ($X=BF_4$).

β) Mit Kupfer(II)-chlorid

Kupfer(II)-chlorid und 3k bilden in Acetonitril ebenfalls ein gelbes Salz 106k. Die Analysenwerte sprechen für die Zusammensetzung: $(3k)^{2+}\ (CuCl_4)^{2-}$.

c) Umsetzungen von 3k mit Brönsted-Säuren

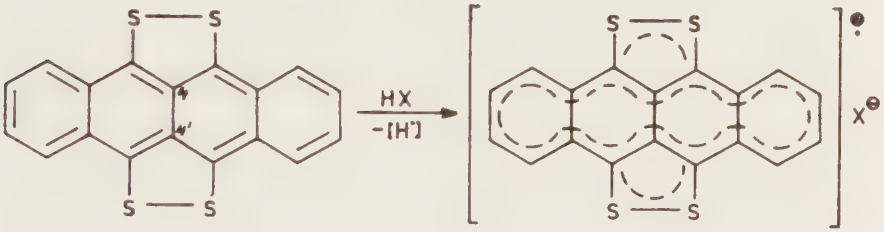
Behandelt man 3k bei 70°C in einem Chloroform/Eisessig-Gemisch mit überschüssiger wäßriger, 48-prozentiger Bromwasserstofflösung, so entsteht zunächst eine purpurrote Lösung, die sich im Verlauf von zwei Stunden orange verfärbt+). Durch fraktionierte Kristallisation konnten aus dem Reaktionsgemisch zwei salzartige Verbindungen isoliert werden. Bei diesen handelt es sich nicht etwa um einfache Protonierungsprodukte von 3k, sondern wieder um Bromide des Dikations 106k. Die tiefer schmelzende, rote Verbindung ist ein Dihydrat von 106k: $(3k)^{2+}(Br^-)_2 \times 2H_2O$, die höher schmelzende, orangegelbe wahrscheinlich ein Perbromid von 106k: $(3k)^{2+}(Br^-)_2 \times Br_2$. Die IR-Spektren beider Substanzen stimmen mit dem von 106k (X=Br) überein, ebenso das UV-Spektrum des Dihydrats mit dem des ersteren (vgl. Abb. 3, S. 91). 3k löst sich auch mit oranger Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Das UV-Spektrum solcher Lösungen läßt wieder auf das Vorhandensein des Dikations 106k schließen. Bestätigt wird dies durch die Isolierung des Dihydrats von 106k (X=Br) beim vorsichtigen Eingießen der schwefelsauren Lösung von 3k in eine wäßrige Kaliumbromid-Lösung.

+) Mit feuchtem Blei(II)-acetat-Papier kann geringfügige Schwefelwasserstoff-Entwicklung nachgewiesen werden.

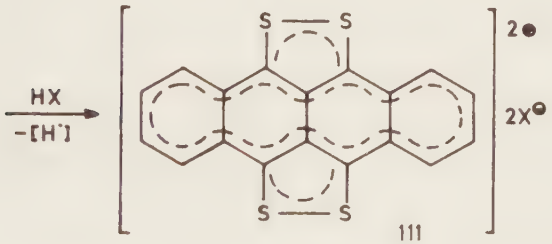
Weitere definierte Salze des orangen Dikations von 3k ließen sich bei der Behandlung des letzteren mit Perchlorsäure (106k (X = ClO_4)), Tetrafluoroborsäure (106k (X = BF_4)) und Chlorwasserstoff (106k (X = Cl)) in Chloroform oder Chloroform/Eisessig herstellen.
Als Nebenprodukt bei all diesen Umsetzungen entsteht das Thiophthen 26k. Man gewinnt den Eindruck, daß die Thiophthen-Bildung in Anwesenheit von Protonen schneller als rein thermisch erfolgt.
Mit Trifluoressigsäure in Schwefelkohlenstoff bzw. mit Iodwasserstoffsäure in Chloroform/Eisessig bildet 3k schwarze Kristalle, denen, den Analysenwerten nach, am ehesten die Summenformeln der Dikation-Salze 106k: $(3k)^{2+}(CF_3CO_2^-)_2 x\ H_2O$ und $(3k)^{2+}(I^-)_2 \times 3I_2$ zugeordnet werden können. Ihre IR-Spektren weisen die typischen Banden für Dithiolium-Kationen 9k auf (vgl. Fußnote S. 89). Da die Dikationen 106k im allgemeinen jedoch gelb oder orangefarben sind, können diese Formeln nur mit Vorbehalt angegeben werden.
Setzt man 3k in Chloroform bei Raumtemperatur mit einer 50-prozentigen etherischen Tetrafluoroborsäure-Lösung um, so erhält man zunächst - wie gewohnt - eine purpurrote Lösung, aus der sich durch Zugabe von Ether kupferfarbene Kristalle abscheiden lassen.
Das UV-Spektrum dieser Verbindung, wie auch das der violetten Lösungen, die man bei der Reaktion von 3k mit Trifluoressigsäure oder mit Chlorwasserstoffgas in Chloroform erhält, weist bei 905 nm (ε = 847) ein Maximum auf und ist ähnlich strukturiert wie die Elektronenspektren des Bromids bzw. Perchlorats von 108k.
Auch in der 1,3-TTF-Reihe wurde die Bildung von Radikalkationen mit Perchlorsäure [90] bzw. von Dikationen mit Tetrafluoroborsäure/Wasserstoffperoxid [91] aus den entsprechenden 1,3-TTF beobachtet.

Eine weitere bemerkenswerte Parallele zur Bildung von Radikalkation- und Dikation-Salzen aus 1,2-TTF 3 und Mineralsäuren

hat man in den Befunden von C. MARSCHALK [92] mit Tetrathiotetracen 109 . Man kann letzteres als besonderen Typ eines "vinylogen 1,2-TTF" (mit zusätzlicher 4,4'-Verknüpfung) auffassen.



109 110



111

Mit oxidierenden Säuren ($HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3) entstehen ebenfalls Salze des Radikalkations 110 sowie des Dikations 111 [92, 93]. Interessant ist, daß die Radikalkation-Salze im Festzustand wieder sehr hohe anisotrope elektrische Leitfähigkeiten zeigen [93, 94].

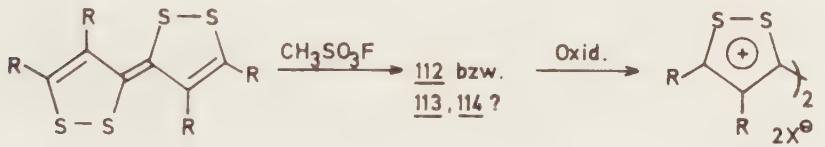
Da die Umsetzungen von 3k nicht unter Luftausschluß durchgeführt wurden, sind Oxidationsvorgänge durch Luftsauerstoff daher wahrscheinlich und die Annahme eines ähnlichen, stufenweisen Reaktionsverlaufs ist naheliegend.
^{1}H-Kernresonanz-spektroskopische Befunde sprechen jedoch zumindest gegen das alleinige Vorliegen der Radikalkationen 108k in den violetten Lösungen:
Im Spektrum von 3k mit überschüssiger etherischer HBF_4-Lösung in Deuterochloroform findet sich neben den Signalen der Ether-

und Phenylprotonen (δ = 6,7-8,0 ppm) ein scharfes Singlett der Tetrafluoroborsäure (δ = 11,2 ppm) und ein weiteres bei δ = 5,74 ppm.Sein Intensitäts-Verhältnis ist im Vergleich zu den Phenylprotonen 1:20. Setzt man Säure und 3k im Molverhältnis 1:1 ein, so erscheint das saure Proton als unscharfes Signal bei δ = 9,33 ppm.
Die Reaktion mit Trifluoressigsäure führt zu vergleichbaren Resultaten. Bei Säureüberschuß erscheint das Säureproton bei δ = 11,67 ppm. Ein Signal bei δ = 5,90 ppm besitzt eine Intensität von 1:20, verglichen mit den Phenylprotonen. Bei äquimolarer Säuremenge tritt das unscharfe Signal des Säureprotons hier bei δ = 11,2 ppm auf.
Ist die Deutung der UV-Spektren richtig, d.h. enthalten die violetten Lösungen das Radikalkation 108k, so machen andererseits die genannten Befunde klar, daß neben 108k auch noch ein protoniertes Derivat von 3k vorliegen muß.
Die violetten Lösungen sind recht beständig. Im verschlossenen NMR-Röhrchen sind sie noch nach einem Monat tief farbig. Bei Zutritt von Luft beobachtet man jedoch eine allmähliche Verfärbung nach Orange (Bildung des Dikations). Ferner kristallisiert in beiden Fällen langsam das Thiophthen 26k aus.
Nach den spektroskopischen Befunden an den violetten bzw. purpurroten Lösungen einerseits, sowie der Bildung von Schwefelwasserstoff und Thiophthen 26k aus 3k in Gegenwart von Protonen-Säuren andererseits, ist mit einem komplizierten Reaktionsgeschehen zu rechnen. Leider konnte diesesinteressante Problem im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter abgeklärt werden.

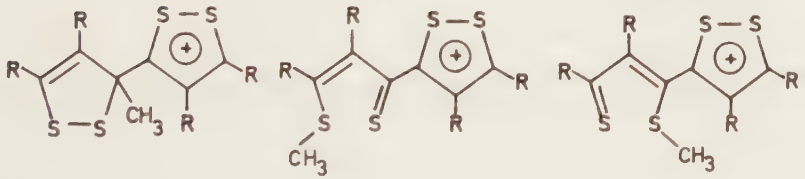
d) Umsetzungen von 3k mit Alkylierungsmitteln

Während 3k mit Methyliodid weder beim 24-stündigem Kochen in Methylenchlorid oder Benzol reagiert, resultiert mit Fluorsulfonsäuremethylester in siedendem Methylenchlorid nach 15 Stunden eine violette Lösung, aus der orange Spieße kristalli-

sieren (Dikation 106k: (X = SO_3F) ?). Nach Versetzen der Mutterlauge mit Ether entsteht ein brauner Niederschlag. Sein UV-Spektrum ($CHCl_3$) weist eine Bande im langwelligen Bereich bei 880 nm (ε = 3670) auf. Die Analysewerte entsprechen nahezu denen für ein Fluorsulfonat eines methylierten Kations von 3k, für das vorläufig die Formeln 112 -114 angegeben seien.



3k R = Ph 106k (X = SO_3F)



112 113 114

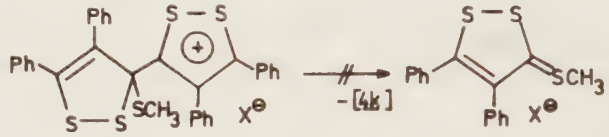
Ohne nähere Prüfung muß abgewartet werden, ob die genannte Bande bei 880 nm im UV-Spektrum (vgl. S.91) als Indiz für die intermediäre (oxidative) Bildung des Radikalkations 108k (X = SO_3F) gewertet werden kann,und welche der Strukturen 112-114 dem Kation des isolierten Fluorsulfonats wirklich zukommt.

e) Umsetzung von 3k mit Methyl-bis(methylthio)-sulfonium-tetrachloro-bismutat 115 [95]

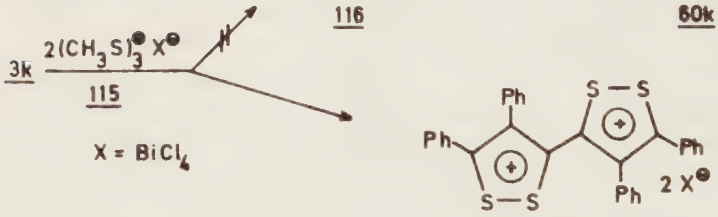
Ein Versuch, 3k mit dem starken Methylmercapto-Gruppenüberträger [96] elektrophil an den Brücken-Kohlenstoffatomen zu attackieren und- eventuell über ein entsprechendes Zwischenprodukt, z.B. 116 -

die hälftige Spaltung des "dimeren Carbens" 3k in das 3-Methylmercapto-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-kation 60k (X = $BiCl_4$) zu erreichen, schlug fehl.

Das 1,2-TTF reagiert zwar spontan bei Raumtemperatur in Methylenchlorid mit 115, jedoch entpuppte sich das sofort aus der Lösung ausfallende gelbe Salz als das Dikation 106k (X = $BiCl_4$) und nicht als das erwartete Tetrachloro-bismutat von 60k.



116 60k

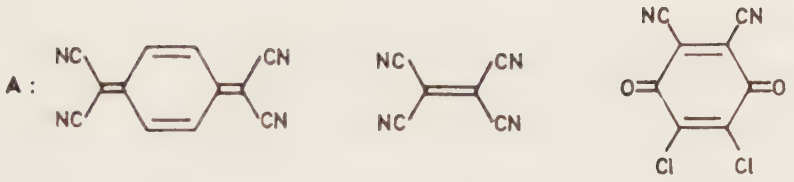


106k

f) Donator-Acceptor-Komplexe (Charge-transfer-Komplexe) der 1,2-TTF 3

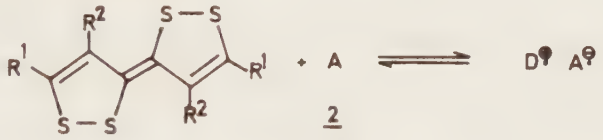
Die eingangs erwähnte hohe, anisotrope elektrische Leitfähigkeit der Donor-Acceptor-Komplexe (DAK) einiger 1,3-TTF 1 und ihrer analogen Selenderivate mit Tetracyanochinodimethan 2 und anderen Acceptormolekülen waren natürlich Anlaß genug zu untersuchen, ob auch die neuen 1,2-TTF 3 entsprechende "EDA-Komplexe" bilden würden.

Eingesetzt wurden die 1,2-TTF 3k und die cis-trans-isomeren 3f', 3f", 3h' und 3h";als Acceptoren (A) Tetracyanochinodimethan (TCNQ) 2, Tetracyano-ethylen (TCNE) 117 und 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-benzochinon (DDQ) 118.



2 117 118

Falls die Komponenten miteinander reagieren, bilden sie tief farbige 1:1-Komplexe. Die in Substanz isolierten DAK sind in Tabelle 15 aufgeführt.



D(3) 2 117 118

Tabelle 15: EDA-Komplexe der 1,2-TTF 3

EDA-Komplexe	Donator	R^1	R^2	Acceptor	Ausbeute (%)
119	3f'	CH=CH-CH=CH		118	72
120	3h'	Ph	H	2	76
121	3h'	Ph	H	118	98
121	3h"	Ph	H	118	98
122	3k	Ph	Ph	118	88
123	3k	Ph	Ph	117	65

123 bildet sich, wenn man die Komponenten in Schwefelkohlenstoff reagieren läßt.
Zur Darstellung von 120 überschichtet man eine Lösung von 3h' in Schwefelkohlenstoff mit einer TCNQ-Lösung in Acetonitril. Die anderen Charge-Transfer-Komplexe 119, 121 und 122 fallen aus, wenn man die Schwefelkohlenstofflösungen der entsprechenden 1,2-TTF mit einer konzentrierten benzolischen DDQ-Lösung versetzt.

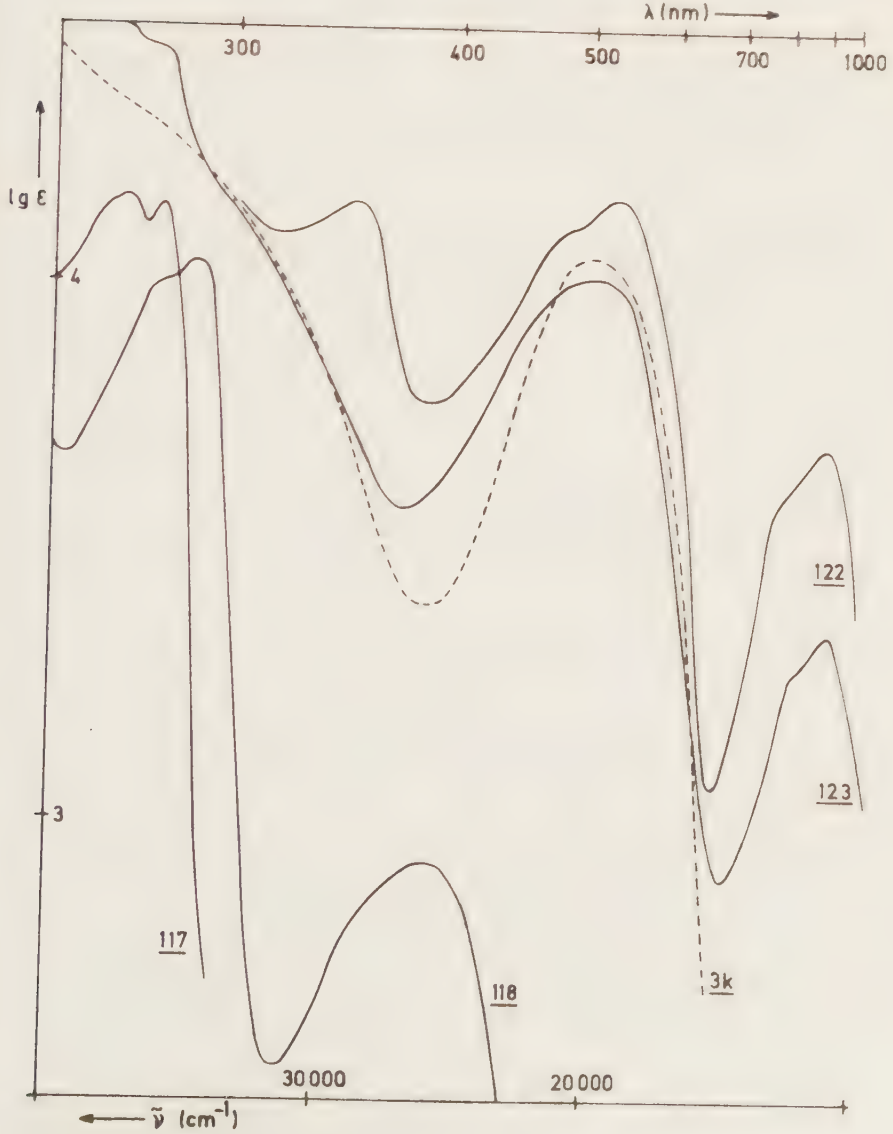
3f' bildet, im Gegensatz zu 3f, interessanterweise unter diesen Bedingungen keinen Komplex mit DDQ, während bei 3h ja beide Isomeren ein gleiches Produkt liefern (IR-Vergleich, Mischschmelzpunkt). Möglicherweise verhindert die spezielle Geometrie des Isomeren 3f' (cis- bzw. trans-Konfiguration) eine für den Elektronenübergang 3f ⟶ DDQ günstige, räumliche Anordnung der Komponenten. Falls dies auch für das analog konfigurierte cis- oder trans-Isomere von 3h zuträfe, ist es höchst wahrscheinlich, daß dieses über ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht 3h ⇌ 3h' trotzdem abreagiert (vgl. S. 55).
Umgekehrt würde dies bedeuten, daß sich 3f' und 3f" unter den oben angegebenen Bedingungen nicht in einem derart mobilen Gleichgewicht miteinander befinden.
3k und die Isomeren 3f' und 3f" bilden mit TCNQ keine EDA-Komplexe.

Im Vergleich zu den Komponenten zeigen die UV-Spektren von 12f ($CHCl_3$) und 12g (CH_2Cl_2) im langwelligen Bereich zusätzliche Maxima bei 890 nm und 905 nm (ε = 5010 und ε = 2250). Diese typischen "charge-transfer-Banden" entsprechen ihrer Lage und Extinktion nach den längstwelligen Maxima in den Elektronenspektren der zugehörigen Radikalkationen 108k (vgl. Abb. 4, S. 101).
Die längstwellige Bande des Radikalkations des unsubstituierten 1,3-TTF 1 (R=H) wurde vergleichsweise bei λ_{max} = 575 (lg ε = 4,20, H_2O)[76, 85], die des Radikalkations von 1a bei λ_{max} = 630 nm (lg ε = 3,98, CH_3CN)[76, 86] gefunden.)

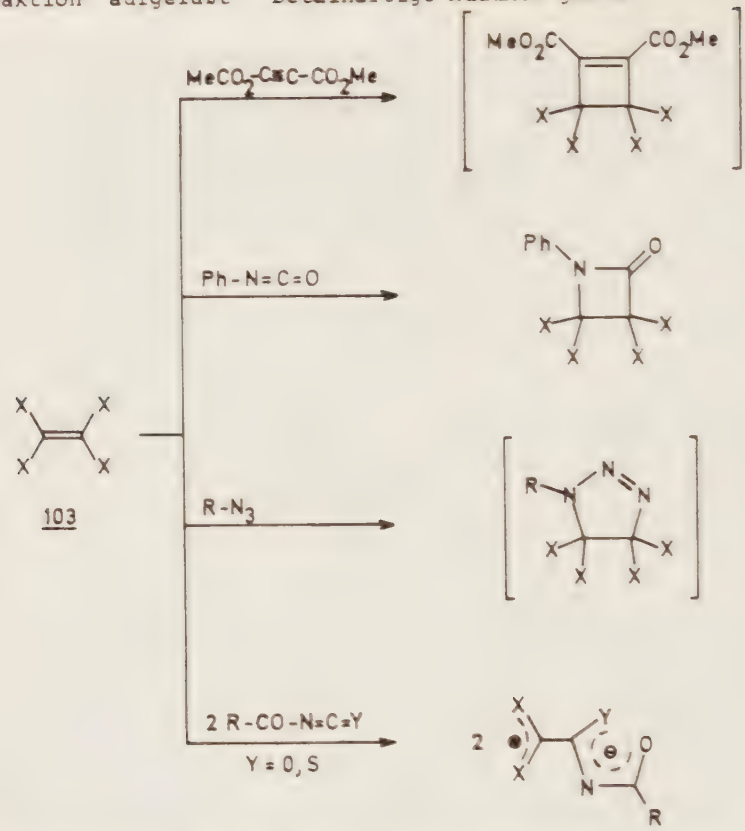
g) Umsetzung von 3k mit "1,3-Dipolreagenzien" sowie mit Verbindungen, die elektrophile Doppel- und Dreifachbindungen aufweisen

In der Chemie "elektronenreicher Olefine" gelten als besonders charakteristisch a) Cycloadditions-Reaktionen mit Acetylendicarbonsäureestern [17], Arylisocyanaten und -aziden [97, 98] sowie b) Reaktionen mit Acyl-iso(thio)-cyanaten [99], die unter Spaltung der zentralen Doppelbindung - formal als "Carben-

Abbildung 4: UV-Spektren von 1,3-TTF 3k, Tetracyanethylen 117, 2,3-Dichlor-4,5-dicyan-benzochinon 118 sowie den Komplexen 122 (3k x 118) und 123 (3k x 117) (123 in Methylenchlorid, die anderen in Chloroform)



Reaktion" aufgefaßt - betainartige Addukte geben.



Kennzeichnend für die Schwefelverbindungen des Typs 103 (X=SR) und die 1,3-TTF 1 ist nun das Ausbleiben solcher Additionsreaktionen [84]. Es gilt als wichtiges Argument gegen ihre Einordnung in die Klasse der gewöhnlichen "elektronenreichen Olefine" bzw. in die der "dimeren nucleophilen Carbene".

Um festzustellen, ob die 1,2-TTF im Sinne "elektronenreicher Olefine" reagieren oder an die Seite der 1,3-TTF 1 zu stellen sind, wurde 3k mit folgenden Reagenzien umgesetzt:

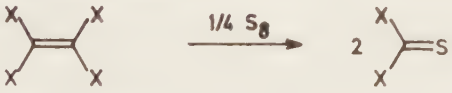
a) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (8h in sied. Methylenchlorid)
b) Phenyl-isothiocyanat (2d in sied. THF, ohne Lösungsm. bei 150°C)
c) Ethoxy-carbonyl-isothiocyanat (2d in sied. Chloroform)

d) p-Toluolsulfonyl-isothiocyanat (5h in sied. Chloroform, 10h in sied. Xylol)
e) Phenylisocyanat (2d in sied. Chloroform)
f) p-Nitrophenylazid (1d in sied. Xylol)
g) p-Toluolsulfonylazid (1d in sied. Xylol)

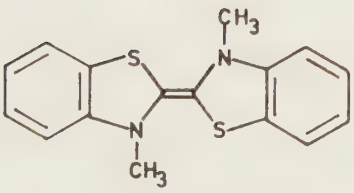
In keinem Fall konnten Reaktionsprodukte von 3k mit den jeweiligen Reaktionspartnern erhalten werden. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktionslösungen ergab ebenfalls keine Hinweise auf Umsetzungen im Sinne obiger Gleichungen.
3k wurde quantitativ zurückgewonnen, wenn niedrigsiedende Lösungsmittel (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, THF) verwendet wurden. Bei den Umsetzungen ohne Lösungsmittel oder in siedendem Xylol entstand lediglich das Thiophthen 26k als thermolytisches Zersetzungsprodukt von 3k.

h) Umsetzungen der 1,2-TTF mit Schwefel

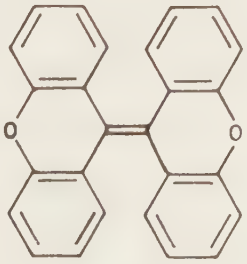
Typische "elektronenreiche Olefine" wie 103b [100] und 103c [101], aber auch 124 [102] und 125 [103], liefern beim Erhitzen mit elementarem Schwefel unter Spaltung der zentralen Doppelbindung entsprechende Thione.



103b: X = OR
c: X = NR_2



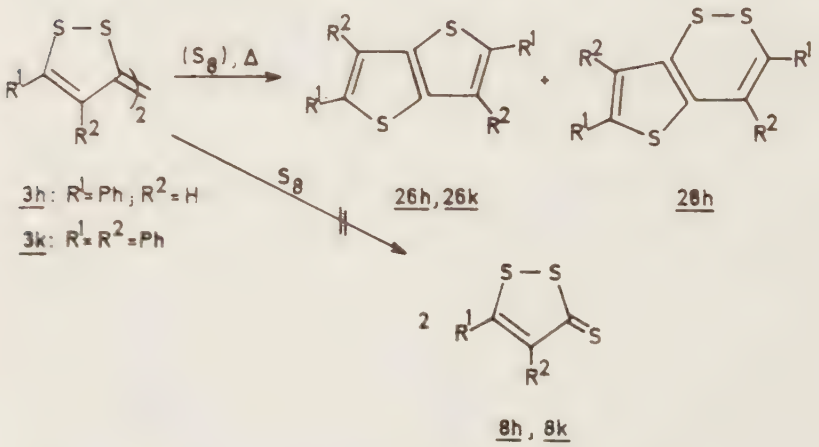
124



125

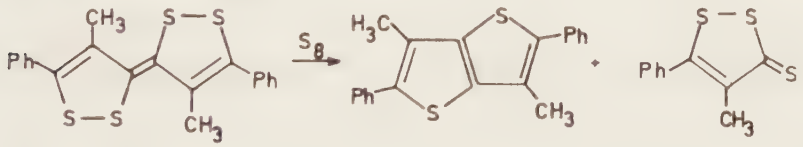
Eine analoge Reaktion bei den 1,2-TTF sollte zu 1,2-Trithionen 8 führen.
Erhitzt man 3k 16 Stunden in siedendem Pyridin oder Xylol mit überschüssigem Schwefel, so ist das Trithion 8k in der Reaktionslösung dünnschichtchromatographisch nicht nachzuweisen, wohl aber das thermische Zersetzungsprodukt von 3k, das Thiophthen 26k.

Bei der Umsetzung von 3h" mit überschüssigem Schwefel in siedendem Pyridin resultiert nach 40 Stunden eine orangebraune Lösung, die kein 1,2-TTF mehr enthält. Wiederum ist das Trithion 3h dünnschichtchromatographisch nicht nachweisbar. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) gewinnt man aus dem Reaktionsgemisch eine hellgelbe Substanz, bei der es sich um das Thiophthen 26h handelt, und rote Nadeln, denen sehr wahrscheinlich die Struktur des 1,2-Dithiins 28h zuzuschreiben ist. (Massenspektrum: m/e = 324 (100 %, M^+); UV: λ_{max} = 467 nm, ε = 3680)



Anders verlief allerdings die Schwefelungsreaktion mit 4,4'-Dimethyl-5,5'-diphenyl-1,2-TTF 3j. Das Auftreten des Ions des

Trithions 8j als intensivster Peak im Massenspektrum von 3j war der Anlaß, dieses 1,2-TTF in die Schwefelungsversuche mit einzubeziehen.
Tatsächlich kann schon nach halbstündigem Erhitzen der Komponenten in siedendem Pyridin mittels Säulenchromatographie (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) aus dem Reaktionsgemisch neben dem erwarteten Thiophthen 26j das Trithion 8j in 19-prozentiger Ausbeute isoliert werden.

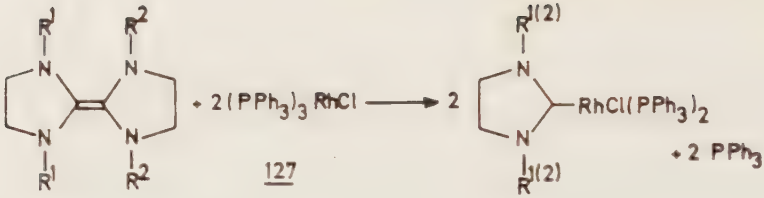


3j 26j 8j

Wahrscheinlich aktivieren in diesem Fall die Methylgruppen in 4- bzw. 4'-Stellung die benachbarte zentrale Doppelbindung durch ihren positiven induktiven Effekt derart, daß die Bildung des Trithions mit der thermolytischen Umwandlung zum Thiophthen konkurrieren kann.

i) Umsetzungen mit Übergangsmetallkomplex-Verbindungen

Übergangsmetall-Carben-Komplexe stellen ein großes und interessantes Teilgebiet der metallorganischen Chemie dar, das in den letzten fünfzehn Jahren intensiv erforscht wurde [104].
Quellen für die Carben-Liganden sind u.a. die "elektronenreichen Olefine" vom Typ 103 [104-106].
So bilden z.B. die Tetraamino-ethylene 126a und 126b mit Tristriphenylphosphin-rhodium(I)-chlorid 127 die isolierbaren Komplexe 128a und 128b. Sie sind auch die aktiven Katalysatoren bei der Dismutierungsreaktion von 126a und 126b zu 126c mit katalytischen Mengen 127 [107]. Bei Abwesenheit von 127 entsteht das "Kreuzungsprodukt" 126c nicht [108].

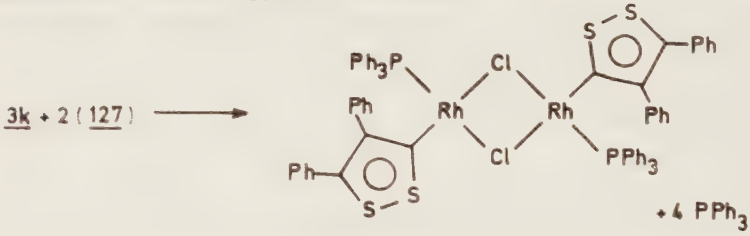


126a: $R^1 = R^2 = Ph$
b: $R^1 = R^2 = p\text{-Me-}C_6H_4$
c: $R^1 = Ph; R^2 = p\text{-Me-}C_6H_4$

128a: $R^{1(2)} = Ph$
b: $R^{1(2)} = p\text{-Me-}C_6H_4$

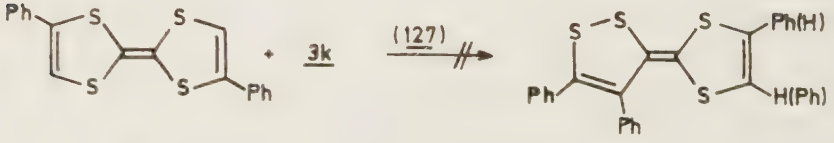
α) Umsetzung von 3k mit 127

Die Umsetzung von 3k mit 127 sollte zeigen, ob auch die 1,2-TTF als "Carben"-Quellen in Frage kommen.
3k reagiert mit 127 in siedendem Xylol zu einer stabilen, schwarzen Verbindung. Nach Zusammensetzung und Molekulargewicht kann man ihr Struktur 129 zuschreiben.



129

Es wurde auch der Versuch unternommen, das 1,2-TTF 3k mit dem 1,3-TTF 1b in Anwesenheit von 127 zu kreuzen. Für die Entstehung des erwarteten Dismutierungsproduktes 130 ergab sich jedoch kein Hinweis.

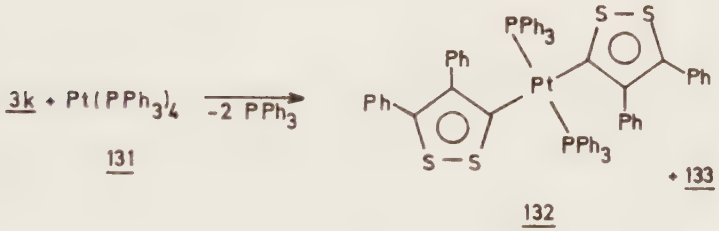


1b

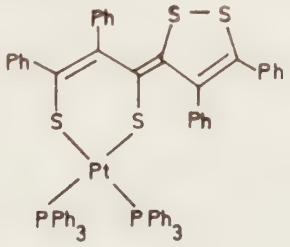
130

β) Umsetzung von 3k mit Tetrakis-triphenylphosphin-platin (O) 131

Die Reaktion von 3k mit 131 in siedendem Benzol liefert neben einem gelben, nicht identifizierten Produkt 133 eine zweite, rote Verbindung, für die die Struktur 132 vorgeschlagen wird.



Das 1,2-TTF 3k ist also in der Lage, mit Übergangsmetallen Komplexverbindungen zu bilden. Die Formeln 129 und 132 werden vorerst mit Vorbehalt angegeben. Selbstverständlich ist eine Variation der Ligandenanordnung möglich, andererseits muß auch mit einer chelatartigen Bindung des Metallatoms an zwei Schwefelatome des ungespaltenen 1,2-TTF gerechnet werden. So käme z.B. für 132 auch die Struktur 134 in Betracht.



134

Eine exakte Strukturklärung der beiden neuen metallorganischen Komplexverbindungen war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vorgesehen.

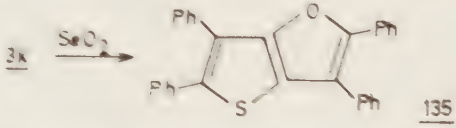
j) Umsetzungen von 3k mit Oxidationsmitteln

α) Mit Blei(IV)-acetat

3k reagiert bei Raumtemperatur mit Bleitetraacetat in einem Methylenchlorid Eisessig-Gemisch spontan ab. Als Reaktionsprodukt wurde nur das Thiophthen 26k isoliert.

β) Mit Selendioxid

Auch mit Selendioxid reagiert 3k in Methylenchlorid bereits bei Raumtemperatur, wobei sich elementares Selen abscheidet. In diesem Fall entsteht das Tetraphenyl-thieno[3,2-b]furan 135.



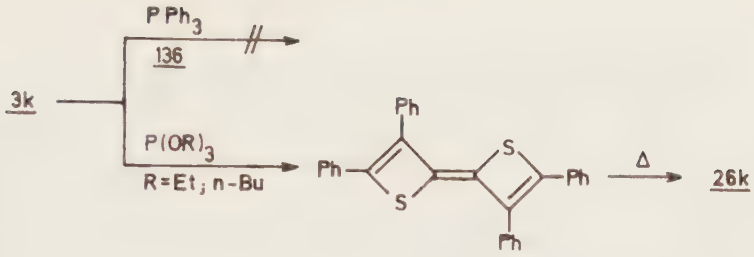
135

Diese Verbindung und andere Derivate dieser Stoffklasse entstehen auch bei der Umsetzung der Trithione 8 mit Cyclopropenonen (vgl. Abschnitt III; die Strukturzuordnung wird dort besprochen).

I.3.2.5. Umsetzungen von 3k mit Phosphinen und Phosphiten

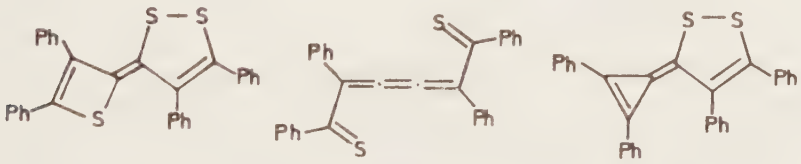
3k reagiert mit Triphenylphosphin 136 in siedendem Benzol nicht. Es kann nach 10 Stunden praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.

Ersetzt man jedoch 136 durch Triethyl-phosphit (oder Tributyl-phosphit), so erhält man nach drei Stunden eine orange Lösung, aus der ein oranges Produkt (Schmp. ca. 240°C) auskristallisiert. Laut Massenspektrum und Analyse ist es um zwei Schwefelatome ärmer als das 1,2-TTF 3k. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um das Bis-thiet 137. (Die angegebene trans-Form 137 ist aus sterischen Gründen der gleichfalls möglichen cis-Form vorzuziehen).



137

137 wandelt sich thermisch (24-stündiges Erhitzen in siedendem Chlorbenzol) in das Thiophthen 26k um.
Aus der Mutterlauge der Entschwefelungsreaktion kann man eine zweite, rotbraune Verbindung erhalten (Schmp. 178-180°C). Dem Massenspektrum nach (m/e = 476 für M^+) kann es sich hierbei um ein Trisulfid der vorläufigen Formel 138 handeln.



138 139 140

Aus der Elementaranalyse von 138 kann man schließen, daß es noch zu etwa 20 Prozent das Disulfid 137 enthält. Eine saubere Auftrennung der Komponenten durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie gelang nicht.
Für die Strukturzuweisung bei 137 ist neben dem sehr glatten Übergang in das zugehörige Thiophthen 26k ,der ein intaktes Kohlenstoffgerüst anzeigt, das IR-Spektrum maßgebend gewesen +) . Dieses weist weder Thiocarbonyl-Banden noch die für Triafulvene typischen [109] Absorptionen auf, womit Strukturen wie 139 und 140 ziemlich unwahrscheinlich werden.
Das Massenspektrum von 137 entspricht dem von 26k.

+) Wegen zu geringer Löslichkeit von 137 konnte kein ^{13}C-NMR-Spektrum erhalten werden.

I.3.2.6. Schlußbemerkung zu Teil I

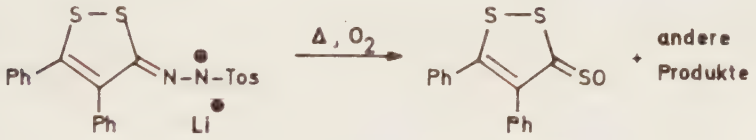
Die bisher untersuchte Chemie der neuen Stoffklasse der 1,2-TTF 3 zeigt deutlich, daß diese Verbindungen engste Verwandschaft mit ihren isomeren Vertretern der 1,3-TTF-Reihe aufweisen. Dies kommt vor allem in der bereitwilligen Bildung von Radikal- und Dikationen unter unterschiedlichsten Bedingungen zum Ausdruck.
Die Reaktionsarmut von 3k gegenüber 1,2-Dipolreagenzien und elektrophilen Mehrfachbindungen (I.3.2.4. g) verführt dazu, die 1,2-TTF 3 wie die 1,3-TTF 1 [84] nicht als elektronenreiche Olefine einzustufen. Das Verhalten von 3j gegenüber Schwefel (S.105), das (im Gegensatz zu 3h und 3k) aber wie ein elektronenreiches Olefin das entsprechende 1,2-Trithion bildet, mahnt jedoch eindringlich zur Vorsicht gegenüber allzu schematischen Klassifizierungen.

Es verdient festgehalten zu werden, daß offenbar ein einfacher Substituenteneffekt ausreicht, um eine deutliche Verschiebung im chemischen Verhalten des 1,2-TTF-Systems in Richtung auf das "typischer elektronenreicher Olefine" zu bewirken.
Es zeigt gleichzeitig, daß man ein solches Einteilungs-Prinzip nach qualitativen Reaktionsweisen, wie es D.L. COFFEN [84] für Verbindungen vom Typ 103 und die 1,3-TTF 1 vornahm, nicht überbewerten soll.

II. 1,2-Dithiol-3-thionoxide (3-Sulfinyl-1,2-dithiol-3-ylidene) 10

II.1. Allgemeines

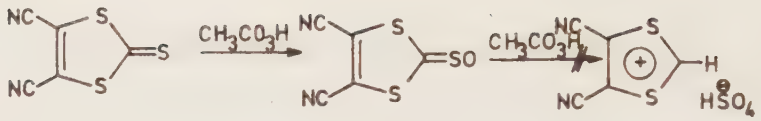
Wie in Teil I auf Seite 43 erwähnt, entsteht bei der "BAMFORD-STEVENS-Reaktion" des Lithiumsalzes 62k (Me = Li) an Luft neben anderen Reaktionsprodukten eine dunkelrote, sauerstoffhaltige Verbindung, der,auf Grund ihrer spektroskopischen Daten (vgl. Abschnitt II.3.) und der Zusammensetzung,die Struktur des 1,2-Dithiol-3-thionoxids 10k zukommt.



62k 10k

Nach B. ZWANENBURG und J. STRATING [110] ist 10k der Stoffklasse der "Sulfine"+) zuzuordnen, da es das kumulierte C=S=O-Doppelbindungssystem aufweist.
Wie schon in der Einleitung (vgl. S. 4) kurz angedeutet wurde, nimmt man an, daß die Thionoxide des allgemeinen Typs 10 und 12 die ersten Zwischenstufen bei der Oxidation von Trithionen 8 und Isotrithionen 11 zu den entsprechenden Dithioliumsalzen 9 bzw. 13 sind.
Der bisher einzige Vertreter der Isotrithionoxide 12, das 4,5-Dicyano-1,3-dithiol-2-thionoxid 12c, wurde von E. KLINGSBERG [112] bei der Oxidation des Isotrithions 11c mit einem Äquivalent Peressigsäure in Aceton entdeckt.

+) Ursprünglich [111] wurden nur "S-Mono-oxide" der Thioketone und Thioaldehyde als Sulfine bezeichnet.

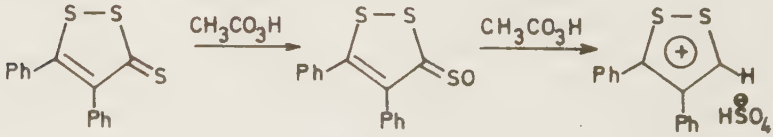


11c 12c 13c

Die Weiteroxidation von 12c mit überschüssiger Peressigsäure zum 1,3-Dithiolium-hydrogensulfat unterblieb jedoch, was mit dem Einfluß der elektronenziehenden Substituenten erklärt wurde. Der Nachweis, daß Sulfine vom Typ 12 tatsächlich Zwischenstufen bei der Oxidation von 11 zu 13 sind, konnte in diesem Falle also nicht erbracht werden.
Beispiele für 1,2-Dithiol-3-thionoxide 10 sind bisher in der Literatur nicht beschrieben.

II.2. Herstellung von 1,2-Dithiol-3-thionoxiden 10

Da sich das bei der Thermolyse-Reaktion von 56k isolierte Sulfin 10k als recht stabil erwies, bestand die Hoffnung, daß seine Isolierung als Primärprodukt auf dem Weg zum 1,2-Dithioliumsalz 9k (X = HSO_4) auch bei der Peressigsäure-oxidation des Trithions 8k gelingen könnte.
Tatsächlich fällt 10k als scharlachroter Niederschlag aus, wenn man die Umsetzung von 8k mit einem Äquivalent Peressigsäure nicht in Aceton (das i.a. bei der Darstellung der Dithioliumsalze 9 bzw. 12 als Lösungsmittel verwendet wird), sondern in Benzol durchführt. Bei weiterer Zugabe von Peressigsäure löst sich 10k wieder auf. Aus der entstehenden gelben Lösung fällt das 1,2-Dithioliumhydrogensulfat 9k (X = HSO_4) als gelbes Öl aus.



8k 10k 9k

Damit ist gesichert, daß die Sulfine 10 Primärprodukte bei der Persäure-oxidation von 1,2-Trithionen 8 sind.
Auf ähnliche Weise wie oben beschrieben oder unter Verwendung von m-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel wurden die in Tabelle 16 aufgeführten Sulfine 10 synthetisiert. Die Reinigung der Thionoxide erfolgte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (vgl. exp. Teil).

Tabelle 16: 1,2-Dithiol-3-thionoxide 10
Reaktionsbedingungen und Ausbeuten

Sulfine	R^1	R^2	Lösungsmittel	Oxidationsmittel	Ausbeute (%)
10a	H	H	Essigester	a)	47-48
10c	H	CH_3	CH_2Cl_2	a)	44
10d	CH_3	CH_3	CH_2Cl_2	a)	30
10f	CH=CH-CH=CH		C_6H_6	b)	15
10h	Ph	H	C_6H_6	b)	35
10j	Ph	CH_3	C_6H_6	b)	57
10k	Ph	Ph	C_6H_6	b)	69-74

a) m-Chlor-perbenzoesäure
b) 40-prozentige Peressigsäure

II.3. Eigenschaften und Struktur der Sulfine 10

II.3.1. Eigenschaften

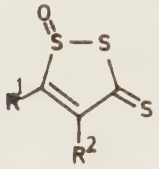
Die hergestellten Sulfine 10 sind kristalline Verbindungen, die im Vergleich zu den entsprechenden Trithionen 8 eine tiefere rote Farbe besitzen. Im UV-Spektrum (Ethanol) von z.B. 10k kommt dies dadurch zum Ausdruck, daß das längstwellige Maximum gegenüber dem im Spektrum von 8k um 14 nm von 430 nach 444 nm

bathochrom verschoben ist.
Die Stabilität der Sulfine 10 ist sehr unterschiedlich und hängt offensichtlich stark von den Substituenten R^1 und R^2 und dem Reinheitsgrad der Verbindungen ab. Während z.B. mittels Säulenchromatographie gereinigtes 10k ($R^1 = R^2 = Ph$) bei Raumtemperatur aufbewahrt, erst nach einigen Monaten Zersetzungserscheinungen aufweist, zersetzt sich lediglich umkristallisiertes 10k wesentlich schneller. Reines 10a ($R^1 = R^2 = H$) bleibt bei Raumtemperatur - unter Stickstoff aufbewahrt - maximal eine Stunde unverändert.

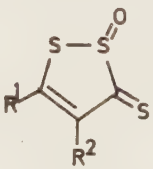
II.3.2. Struktur

Die Verbindungen 10 weisen in ihren Infrarot-Spektren charakteristische, starke Banden zwischen 945 und 982 cm^{-1} auf, die in den Spektren der entsprechenden Trithione 8 fehlen und die der Sulfingruppe zugeordnet werden können. (Das Sulfin 11c absorbiert vergleichsweise bei 933 cm^{-1} [112]).
Andererseits sind in den Spektren der Thionoxide die Banden, die man für gewöhnlich den Thiocarbonylschwingungen der 1,2-Trithione ($\nu_{C=S}$ = 1130-1173 cm^{-1}) [113] zuordnet, nicht zu finden.

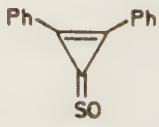
Letzterer Befund ist auch ein gewisses Argument gegen die ad hoc möglichen Strukturformeln 141 und 142 mit Thiocarbonylfunktionen.



141



142



143

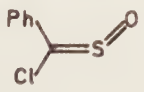
Gegen sie spricht jedoch nicht nur die Lage der S=O -Banden bei relativ tiefen Frequenzen. Struktur 141 ist auch deswegen

unwahrscheinlich, weil die Weiterreaktion dieser Verbindung zum Dithiolium-salz kaum zu erklären ist. (Bei 142 wäre dies nur nach einer Umlagerung ("Ringtautomerie") 142 ⟶ 10 möglich.) Ein weiteres Argument gegen beide Strukturen ist auch die Tatsache, daß z.B. 10k kein Addukt mit Quecksilber (II)-chlorid bildet. Diese für Thiocarbonylverbindungen und insbesondere für 1,2-Dithiol-3-thione 8 typische Reaktion kann deshalb auch verwendet werden, um z.B. 10k bei der Darstellung von nicht umgesetztem Trithion zu befreien.

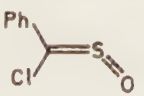
Das Massenspektrum von 10k steht in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Sulfinstruktur. Neben dem Molekül-Ion (m/e = 302, 100 %) treten noch die Ionenpeaks des Trithions 8k (m/e = 286, 31 %), des Dithiolons 21k (m/e = 270, 6,5 %) sowie derer Zerfallsprodukte [114] auf. Bemerkenswert ist das Auftreten des Radikalions des Thiophthens 26k (m/e = 444, 3 %), des Benzoylkations Ph-$\overset{+}{C}$=O (m/e = 105, 18 %) sowie des Cyclopropenthion-S-oxids 143 (m/e = 238, 4 %).

II.3.2.1. Zur Frage der syn-anti-(cis-trans-)Isomerie bei den Sulfinen 10

Geometrische Isomere, die wegen des gewinkelten Baus der (>C=S=O)-Sulfin-Gruppierung zu erwarten sind, wurden z.B. durch Isolierung von syn(cis-)-144A und anti(trans-)-144B Isomeren bei Phenyl-chloro-sulfin [115-117] nachgewiesen.

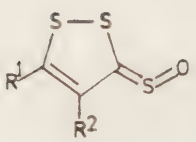


144B "trans"

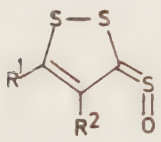


144A "cis"

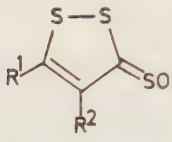
Entsprechende Isomerenpaare 10A und 10B sollten daher auch bei den 1,2-Dithiol-3-thionoxiden möglich sein.



10A "syn (cis)"



10B "anti (trans)"



10

Bei den von mir synthetisierten und untersuchten Sulfinen 10 ergaben sich bisher jedoch keine Hinweise auf das Vorliegen von syn-anti-Isomeren. So ließen sich bei der Chromatographie der Verbindungen 10 keine Isomeren erkennen.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 10a, aufgenommen bei -50°C in $CDCl_3$, zeigt lediglich eine geringfügige, temperaturabhängige Veränderung der chemischen Verschiebung der Protonensignale gegenüber dem bei -10°C aufgenommenen Spektrum. Eine Verbreiterung oder gar Aufspaltung des Signals des Protons in 4-Stellung, wie sie beim "Einfrieren" der Rotation oder Inversion der Sulfingruppe wohl auftreten sollte, ist nicht zu beobachten.
Da über die Geometrie der (C=S=O)-Gruppe in den 1,2-Dithiol-3-thionoxiden somit nichts ausgesagt werden kann, wird nachstehend - wie bisher - die Strukturformel 10 benützt.

Nimmt man an, daß eine der Strukturen I oder IV, die neben II und III zur Resonanzstabilisierung der Sulfine beitragen, bei den Thionoxiden 10 einen besonders großen Beitrag leistet, so wäre Rotation um die C-S-Bindung erleichtert und das Fehlen von cis-trans-Isomeren zu erklären.

I II III IV

Nach einer einfachen Hückel-Kalkulation [118] für die Stammverbindung der Sulfine, das Thioformaldehyd-S-oxid (R=H), besitzt der Sulfinkohlenstoff eine schwache negative Ladung, während der Schwefel stark positiv, der Sauerstoff stark negativ geladen erscheint. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen J.P. SNYDER

und D.N. HARPP [119] mit einer SCF-MO-CNDO-Rechnung, nach der auch ein starker Doppelbindungscharakter der C-S-Bindung vorliegt. Der Struktur IV wurde in diesem Fall wegen ihres Elektronensextetts am Kohlenstoff nur eine unbedeutende Rolle zugewiesen.
Im Falle der Sulfine 10 ist man jedoch auf den ersten Blick geneigt, gerade dieser Struktur IV den Vorzug zu geben, da eine positive Ladung am Kohlenstoff ja über den Dithiolring delokalisiert werden sollte, und dadurch dem energetisch besonders begünstigten aromatischen 1,2-Dithiolium-System 10IV Vorschub geleistet werden würde. 10 IV stellt ein inneres 1,2-Dithiolium-3-sulfenat dar.

10 10 IV

Eine starke Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur 10 IV am Grundzustand der 1,2-Dithiol-thionoxide 10 müßte in der chemischen Verschiebung der Ringprotonen von z.B. 10a ($R^1 = R^2 = H$) zum Ausdruck kommen. Die Signale dieser Protonen sollten, ähnlich wie die der 1,2-Dithioliumsalze 9a, gegenüber den Protonensignalen des 1,2-Trithions 8a bei tieferem Feld auftreten. Dies ist nicht der Fall.
Wie aus Tabelle 17 entnommen werden kann, erscheinen die Signale der Ringprotonen der Sulfine 10 sogar bei höherem Felde als die der entsprechenden Trithione 8.

Eine analoge Beobachtung ist auch bei den chemischen Verschiebungen der drei Ringkohlenstoffatome im ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindungen 8a und 10a zu machen.

Tabelle 17: Chemische Verschiebungen der Ringprotonen der Verbindungen 8a, 9a und 10a bzw. 8c und 10c sowie der Ringkohlenstoffatome von 8a und 10a

Verbindung	Chemische Verschiebung δ (ppm) von H^1	H^2		Lösungsmittel
8a	8,30	7,15		$CDCl_3$
9a	10,70	8,73		$(CD_3)_2SO$
10a	7,70	7,05		$CDCl_3$
	H^1	Methylprotonen		
8c	8,27	2,23		$CDCl_3$
10c	7,50	2,12		$CDCl_3$
	C-3	C-4	C-5	
8a	216,36	139,96	154,82	$CDCl_3$
10a	207,47	119,39	143,29	$CDCl_3$

Aus den chemischen Verschiebungen ist zu folgern, daß die Sulfinylgruppe Elektronen an den Ring abgibt, d.h., daß eher eine Ladungsverteilung entsprechend der allgemeinen Formel I (S.116) als 10 IV bei der Resonanzstabilisierung (und eventuell Isomerisierung) der Sulfine 10 eine Rolle spielt.

II.4. Reaktionen des 4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-thion-oxids (10k)

Da 10k ($R^1 = R^2 = Ph$) am einfachsten herzustellen und wegen seiner Stabilität am besten handzuhaben ist, wurde nur mit diesem Sulfin gearbeitet.

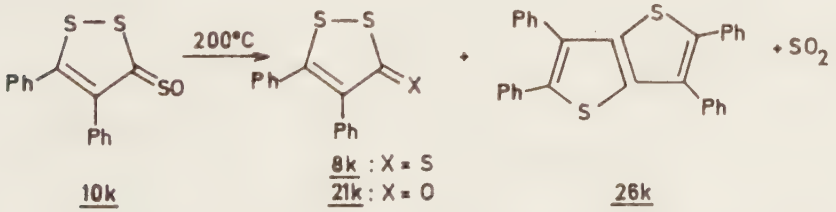
II.4.1. Thermolyse von 10k

II.4.1.1. Durchführung und Ergebnisse

Zunächst wurde die Thermolyse von 10k in absolutem Tetralin unter Ausschluß von Sauerstoff auf zweierlei Weisen durchgeführt:

Methode A: 10k wurde im Tetralin gelöst, langsam auf 200°C erhitzt und etwa eine Stunde dieser Temperatur ausgesetzt, bis dünnschichtchromatographisch kein Sulfin mehr nachzuweisen war.
Methode B: 10k wurde in das vorgeheizte Reaktionsmedium eingetragen und eineinhalb Stunden weitererhitzt.

In beiden Fällen wurde nach Abziehen des Tetralins im Wasserstrahlvakuum das Reaktionsgemisch chromatographisch (Säule Kieselgel/Benzol) aufgearbeitet.
Da auch gasförmige Produkte in Frage kamen, wurde 10k auch noch trocken zersetzt.
Methode C: 10k wurde unter absolutem Stickstoff ohne Lösungsmittel bei 200°C zersetzt, das entstandene Schwefeldioxid in eine Wasserstoffperoxidlösung geleitet und als Sulfat mit Bariumperchlorat titrimetrisch bestimmt. Die nicht flüchtigen Reaktionsprodukte wurden mittels Säulenchromatographie aufgetrennt.
Bei allen drei Methoden wurden Trithion 8k, Dithiolon 21k und Spuren des Thiophthens 26k isoliert. Bei Methode C konnte auch Schwefeldioxid als Reaktionsprodukt nachgewiesen bzw. bestimmt werden.



10k

8k : X = S
21k : X = O

26k

Tabelle 18 gibt die Produktverteilung und Ausbeuten bei den verschiedenen Methoden wieder.

Tabelle 18

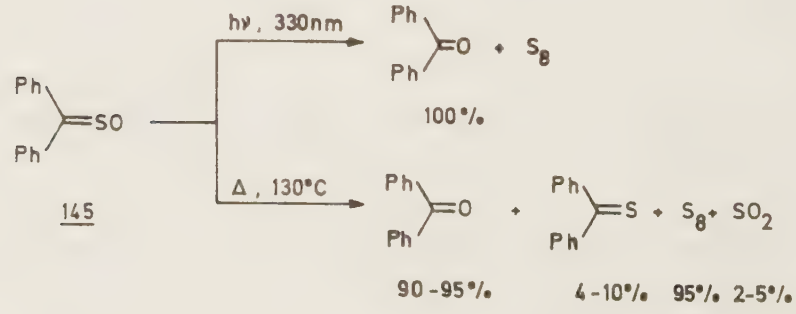
Methode	Ausbeuten[a] (in %) an 8k	21k	26k	SO_2
A	65	15	Spuren	b)
B	67	27	"	b)
C	63	33	"	67

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf die Produktmengen, die maximal aus Sulfinschwefel bzw. Sulfinsauerstoff entstehen könnten, also auf die theoretischen Gleichungen:
10k → 8k + ⟨O⟩; 10k → 21k + S; 10k + 10k → SO_2 + Produkte

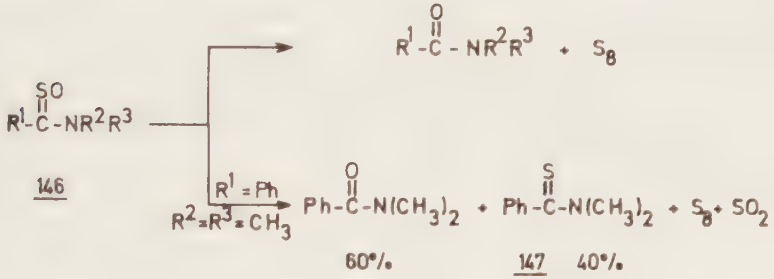
b) Die SO_2-Ausbeute wurde hier nicht bestimmt.

II.4.1.2. Diskussion der Ergebnisse

Aus der Literatur sind einige Beispiele für photolytische und thermolytische Zersetzungen von Sulfinen bekannt.
Die Photolyse von Thiobenzophenonoxid 145 liefert quantitativ Benzophenon und Schwefel [120]. Bei der Thermolyse von 145 sind ebenfalls Benzophenon und Schwefel die Hauptprodukte. In geringen Mengen treten jedoch Thiobenzophenon und Schwefeldioxid als Produkte auf [121].

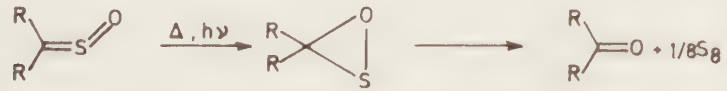


W. WALTER und O.H. BAUER [122] untersuchten die Thermolyse der Thioamid-S-oxide 146 und fanden auch hier die entsprechenden Amide und Schwefel als Hauptprodukte. Bei der Zersetzung des N,N-Dimethyl-thiobenzamid-S-oxids 146a (R^1 = Ph, R^2 = R^3 = CH_3) erhielten sie jedoch neben Amid und Schwefel auch noch das Thioamid 147 und Schwefeldioxid.

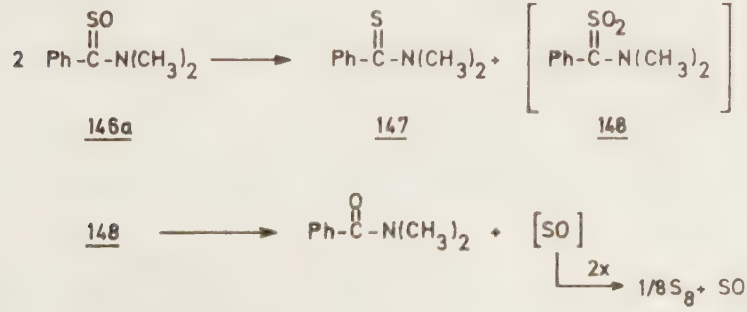


Die Entstehung einer Carbonylfunktion bei der Photolyse oder Thermolyse von Sulfinen wird mit dem intermediären Auftreten von Oxathiiranen erklärt [120-123].

Mechanismus 1:



Für die Bildung des Thioamids 147 aus dem Thioamid-S-oxid 146a nimmt W. WALTER [122] eine Reaktionsfolge gemäß Mechanismus 2 an:

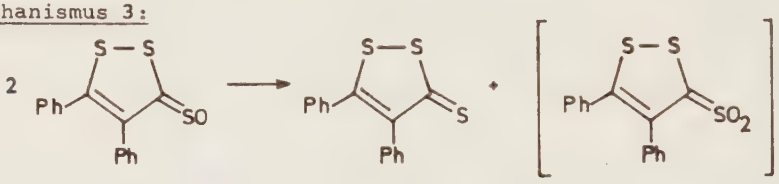


Disproportionierung zweier Molekel des Thioamid-S-oxids 146a führt zum Thioamid 147 und zum instabilen N,N-Dimethyl-thiobenzamid-S,S-dioxid 148, welches zu einem Oxathiiran-S-oxid cyclisiert. Unter Eliminierung von Schwefelmonoxid, das seinerseits zu Schwefel und Schwefeldioxid dismutiert, entsteht dann das Amid.

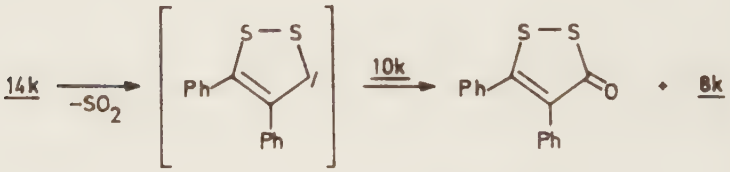
Für die Thermolyse von 10k trifft offensichtlich weder der eine noch der andere Mechanismus zu, da keiner den hohen prozentualen Trithionanteil bei den Produkten zu erklären vermag.

In sehr guter Übereinstimmung mit der Produkteverteilung steht jedoch der folgende Chemismus 3, der für die Thermolyse von 10k vorgeschlagen wird:

Mechanismus 3:



10k 8k 14k



4k 21k

Ähnlich wie bei Mechanismus 2 entstehen zunächst durch Disproportionierung aus zwei Molekeln 10k das Trithion 8k und das Sulfen 14k. Dieses verliert aber nicht wie bei Mechanismus 2 Schwefelmonoxid, sondern Schwefeldioxid unter Bildung des Carbens 4k. Dieses desoxygeniert ein weiteres Molekül 10k, wodurch das Dithiolon 21k und nochmals Trithion erzeugt werden.

In Tabelle 19 sind die bei der trockenen Zersetzung von 605 mg (2 m Mol) 10k nach Methode C gefundenen sowie die berechneten, theoretischen Produktanteile zusammengestellt, wie sie bei 100-prozentigem Ablauf - entsprechend den drei Mechanismen - anfallen sollten. (Wegen des besseren Vergleichs sind die Ausbeuten in mg und nicht in % angegeben.)

Tabelle 19

	Ausbeuten (in mg) an				
	8k	21k	SO_2	S	26k
Berechnet für Mech.					
1	0	540	0	64	0
2	286	270	32	16	0
3	382	180	43	0	b)
gefunden	360	180	43	a)	Spuren

a) Schwefel wurde nicht quantitativ bestimmt. Für den Restschwefel, der nicht in Form der Produkte 8k, 21k und SO_2 isoliert wurde, stehen jedoch maximal noch 7 mg zur Verfügung, auf welche auch der-ebenfalls nicht quantitativ bestimmte-Schwefelgehalt des Thiophthens entfällt.

b) Mechanismus 3 erklärt nicht nur die hohe Trithionausbeute, sondern bietet mit dem Carben 4k als Zwischenstufe auch einen Weg für die Bildung des Thiophthens 26k an (vgl. S. 28).

Die Eliminierung von Schwefeldioxid an Stelle von Schwefelmonoxid aus intermediär auftretenden Sulfenen erscheint hier einleuchtend und wurde schon in anderen Fällen beobachtet [124, 125].

II.4.2. Versuche zur Darstellung des Sulfens 14k und seiner Derivate

II.4.2.1. Allgemeines

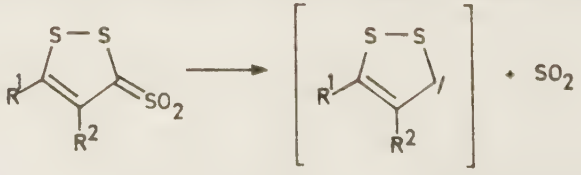
Nach der erfolgreichen Isolierung der Sulfine 10(als primäre

Oxidationsprodukte bei der Persäureoxidation der Trithione) war es selbstverständlich, daß auch Versuche unternommen wurden, einen Vertreter der als sekundäre Oxidationsprodukte bei der Bildung der 1,2-Dithioliumsalze 9 vermuteten Sulfene 14 in die Hand zu bekommen.
Sulfene vom Typ 14 wären in zweierlei Hinsicht interessant gewesen:
1) Bis zum heutigen Zeitpunkt ist unter üblichen Bedingungen kein stabiles Sulfen bekannt. Legt man die ausgezeichnete Stabilität des kationischen, heteroaromatischen 1,2-Dithiolium-Systems zugrunde, so hätten auch Verbindungen des gesuchten Typs 14, gemäß einer zwitterionischen Struktur 14A (1,2-Dithiolium-3-sulfinat) mit der negativen Ladung im SO_2-Teil des Moleküls, davon entsprechend profitierten können:

14 14A

Andererseits würde 14A - elektronisch gesehen - ein invers polarisiertes Sulfen darstellen, da man letztere - gemäß ihrem Ylidcharakter - mit nucleophilem Kohlenstoff und elektrophilem Schwefel formuliert.

2) Abgesehen von der Frage ihrer Elektronenstruktur und Isolierung erschienen Sulfene vom Typ 14 interessant und erwünscht, weil sie als Generatoren für 3-Carbena-1,2-dithiole 4 (die aus ihnen durch SO_2-Eliminierung entstehen sollten) eventuell eine weitere, unabhängige Bildungsweise für letztere möglich gemacht hätten.



14 4

II.4.2.2. Versuche zur Darstellung des Sulfens 14k

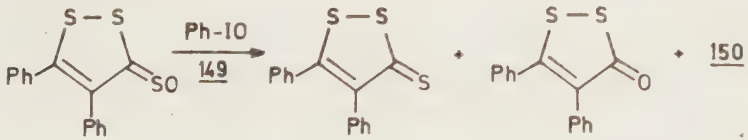
a) Oxidationen von 10k mit m-Chlorbenzoesäure und Blei(IV)-acetat

Versuche, 10k mit m-Chlorperbenzoesäure (m-CPB) in Methylenchlorid, Aceton und Benzol bzw. mit Blei(IV)-acetat in Chloroform weiterzuoxidieren, erbrachten keine Ergebnisse, die den indirekten Nachweis für die intermediäre Bildung des Sulfens 14k, z.B. in Form eines Derivates, ermöglicht hätten:
Während bei der Umsetzung mit m-CPB in Methylenchlorid eine Vielzahl von Produkten entstand, die nicht untersucht wurden, konnte bei der Reaktion in Aceton das 1,2-Dithioliumsalz 9k ($X=HSO_4$) isoliert werden. In Benzol als Lösungsmittel fiel nach Versetzen der Reaktionslösung mit Ether ein gelber Niederschlag aus, der sich selbst unter Stickstoff nach wenigen Stunden zersetzte. In Aceton gelöst, lieferte er unter Zersetzung ebenfalls das 1,2-Dithioliumsalz 9k ($X=HSO_4$). Die Oxidation von 10k mit Blei(IV)-acetat in Chloroform ergab das 1,2-Dithiolon 21k in 75-prozentiger Ausbeute.

b) Umsetzung von 10k mit Iodosobenzol 149

α) In Tetrahydrofuran und Acetonzusatz

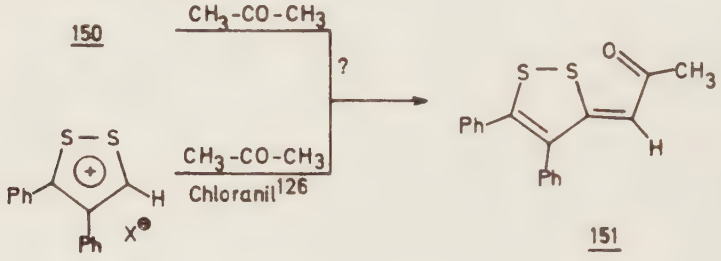
Zur Lösung des Sulfins mußten zwei Äquivalente Iodosobenzol hinzugefügt werden, bis es vollständig umgesetzt war. Die dünnschicht-chromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte die Entstehung einer nicht identifizierten, gelben Substanz (150) neben geringen Mengen Trithion 8k und Dithiolon 21k.



10k 8k 21k

Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch

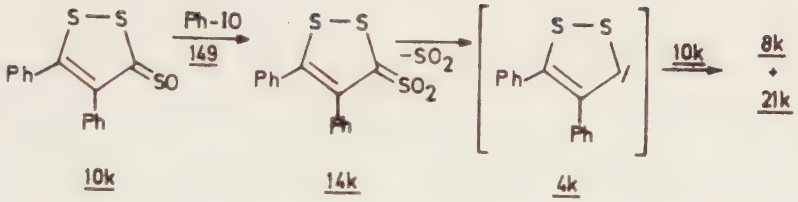
mit wenig Aceton versetzt und zur Kristallisation zwei Tage stehengelassen. Eine erneute DC-Untersuchung der Lösung ergab nun eine Vielfalt von Produkten,aus denen mittels Säulenchromatographie ein gelbes Hauptprodukt isoliert werden konnte. Dieses erwies sich als das Acetyl-methylen-dithiol 151, das zur Sicherung seiner Struktur auch noch nach der Methode von E. KLINGSBERG [126] durch Kondensation des Dithiolium-salzes 9k (X = Br) mit Aceton synthetisiert wurde.



Vermutlich ist also 151 aus dem beim Stehen gebildeten Kation 9k (als Sulfit oder Sulfat vorliegend ?), vielleicht auch direkt aus 150, das eventuell mit 153 (s. unter β)) identisch ist, entstanden.

β) In Methylenchlorid

Bei der portionsweisen Zugabe von Iodosobenzol 149 zu einer Lösung von 10k in absolutem Methylenchlorid unter Stickstoff beobachtet man zunächst eine Verdunkelung, dann eine Aufhellung. Bereits nach Zugabe von etwa 0,6 Äquivalenten 149 hat das Sulfin völlig abreagiert. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/Benzol) des Reaktionsgemisches liefert Trithion 8k (26 %) und Dithiolon 21k (28 %).
Da weniger als ein Äquivalent 149 für die vollständige Umsetzung von 10k nötig ist, muß das primäre Oxidationsprodukt oder ein Folgeprodukt desselben mit dem Sulfin eine Reaktion eingehen. Die intermediäre Bildung des Sulfens 14k und des Carbens 4k bietet eine entsprechende Erklärung:



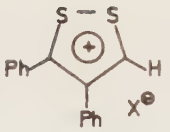
10k 14k 4k

Der angegebene Chemismus steht auch in gutem Einklang mit den gefundenen Ausbeuten an Trithion und Dithiolon, die etwa im gleichen Molverhältnis zueinander stehen. Die beiden letzten Stufen sind identisch mit denen der Thermolyse des zugehörigen S-Oxids 10k (S. 122).

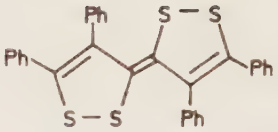
Fügt man ein Äquivalent Iodosobenzol auf einmal zur Sulfinlösung, so färbt sich diese gelb. Wird sie in Ether gegossen, so fällt ein gelber, pulvriger Niederschlag 153 aus, der sich an Luft zersetzt. Unter den Zersetzungsprodukten lassen sich wieder das Trithion 8k und das Dithiolon 21k nachweisen.

Im IR-Spektrum von 153 findet sich wieder die für 1,2-Dithioliumkationen typische Bande, diesmal bei 1360 cm^{-1}. Starke Banden zwischen 1020-1080 cm^{-1} und 1150-1260 cm^{-1} können S=O-Schwingungen zugeordnet werden. Die Sulfin-Doppelbande bei 963 cm^{-1} und 977 cm^{-1} ist aber nicht mehr vorhanden.

Interessant ist auch das Massenspektrum von 153. Es stimmt zwar im wesentlichen mit dem des 1,2-Dithiolium-hydrogensulfats 9k (X=HSO_4) überein (beide Spektren wurden bei ca. 200°C und 70 eV aufgenommen), weist jedoch zusätzlich den Molekülpeak des 1,2-TTF 3k (m/e = 508) auf. Ferner besitzt der Ionenpeak des Dithiolylradikals 152 (m/e = 254), also der des ionisierten Carbens 4k, im Spektrum von 153 eine wesentlich stärkere Intensität als in dem von 9k (X=HSO_4), und ist noch intensiver in dem bei 75°C aufgenommenen Spektrum. Daß es sich bei diesem Signal nicht um das doppelt geladene 1,2-TTF 3k handelt, kann durch die Tatsache ausgeschlossen werden, daß in dessen Massenspektrum der Peak m/e = 254 nicht auftritt, und daß im Spektrum von 153 in der Nachbarschaft des Peaks bei m/e = 254 keine halbzahligen Massen zu beobachten sind.

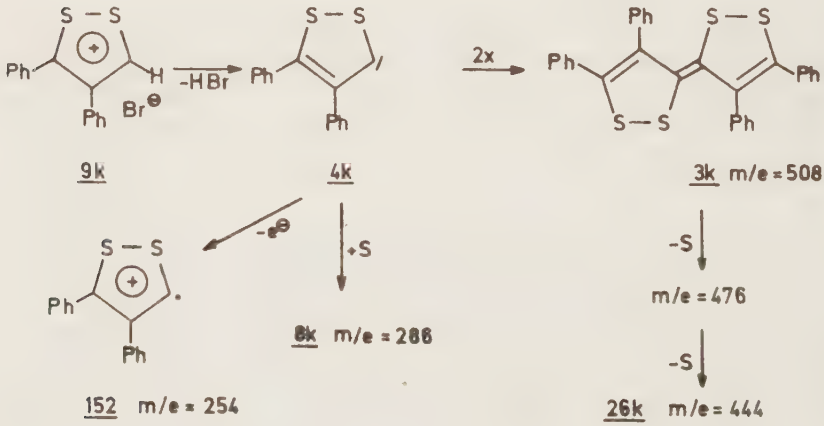


9k



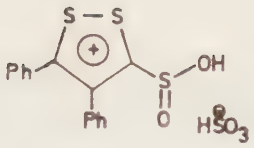
3k

Im Massenspektrometer scheint also das Carben 4k wesentlich leichter aus 153 erzeugt zu werden als aus dem Kation 9k. Wie erwähnt, untersuchten C.TH.PEDERSEN und J. MØLLER [80] die 1,2-Dithioliumsalze 9 massenspektroskopisch, darunter auch 9k (X = Br). Sie interpretierten das Auftreten der Peaks mit den Massenzahlen m/e = 444 (Thiophthen 26k), m/e = 476 (1,2-TTF 3k -1S), m/e = 286 (Trithion 8k), die auch in den Spektren von 153 und 9k (X = HSO_4) vorhanden sind, ebenfalls mit der Entstehung des Carbens 4k.

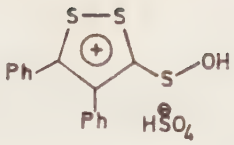


Dabei nahmen sie an, daß 4k schneller dimerisiert bzw. Schwefel aufnimmt, als es das 1,2-Dithiolyl-radikalkation 152 bildet.

Für das gelbe Primärprodukt sind auf Grund der Analyse, die recht gut mit der Summenformel $C_{15}H_{12}O_5S_4$ übereinstimmt, und der spektroskopischen Befunde die Strukturen 153A und 153B plausibel:

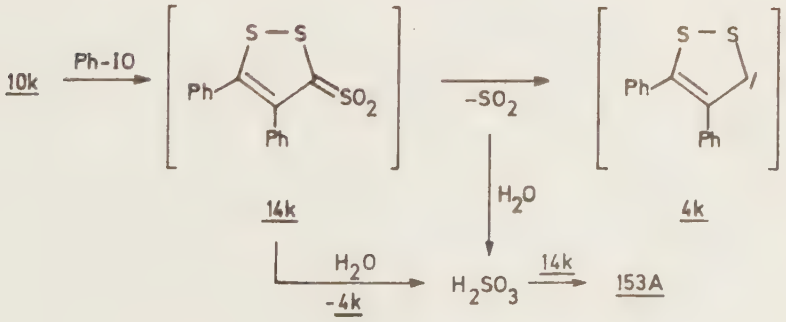


153A



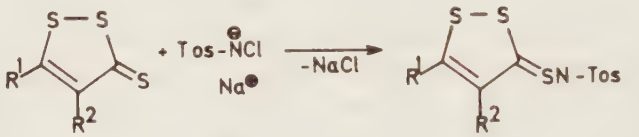
153B

Liegt 153 als das protonierte Sulfin 153B vor, so sollte in seinem Massenspektrum der Peak des Sulfins auftauchen. Dieser wird ja im Spektrum des Sulfins selbst mit einer relativen Intensität von 100 Prozent beobachtet (vgl. S. 115). Da dies nicht der Fall ist, wird mit Vorbehalt Struktur 153A der Vorzug gegeben.
Weiter wäre anzunehmen, daß das durch Deprotonierung primär aus 153A entstehende Sulfen 14k unter den Bedingungen des Massenspektrometers instabil ist und,bevor es ionisiert wird,Schwefeldioxid abspaltet. Das dadurch gebildete Carben 4k dimerisiert (m/e = 508) bzw. wird zum Dithiolylradikalkation 152 (m/e = 254) ionisiert.
Obwohl bei der Umsetzung des Sulfins mit Iodosobenzol nur Lösungsmittel verwendet wurden, die nach Standartmethoden absolutiert waren, ist die Entstehung von 153A (vorausgesetzt die Struktur 153A trifft zu) nur mit einer nebenherlaufenden Hydrolyse eines Oxidationsproduktes von 10k (also z.B. des Sulfens 14k) erklärlich:



II.4.2.3. Vergebliche Versuche zur Darstellung eines stickstoffhaltigen Sulfenderivates 156

Derivate von Stickstoff-Analogen 155 der Sulfine 10 sind leicht aus 1,2-Dithiol-3-thionen 8 und N-Chlor-Reagenzien, wie Chloramin T 154, herstellbar[127].



8 154 155

155k: $R^1 = R^2 = Ph$

Es war beabsichtigt, von Sulfinen 10 ausgehend, mit solchen Reagenzien N-Tosyl-derivate 156 der Sulfene 14 herzustellen, die vielleicht stabiler und besser handhabbar sein würden, als die Sulfene selbst.

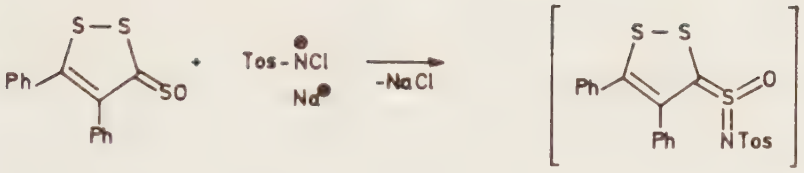
a) Umsetzung des Sulfins 10k mit Chloramin T (154)

10k wurde mit wasserfreiem Chloramin T in den Lösungsmitteln Aceton, Methylenchlorid und Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt.

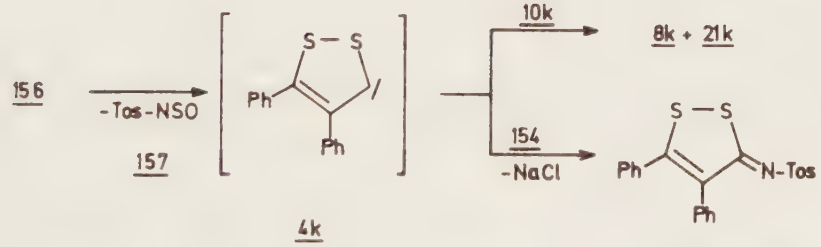
In Aceton entsteht ein Gemisch aus vielen Produkten, das nicht näher untersucht wurde. In Methylenchlorid erhält man als Produkte das Trithion 8k (12 %), das Dithiolon 21k (20 %) und das 3-Imino-1,2-dithiol 158 (65 %). Die Umsetzung in Benzol liefert das Trithion in 31-prozentiger, das Imino-1,2-dithiol in 46-prozentiger Ausbeute.

Das gewünschte 1,2-Dithiol-3-thion-S-oxid-S-imid 156 konnte nicht isoliert werden.

Obwohl andere Reaktionsmechanismen nicht ausgeschlossen werden sollen, ist die Entstehung der gefundenen Produkte mit 156 als Zwischenstufe einfach zu erklären.

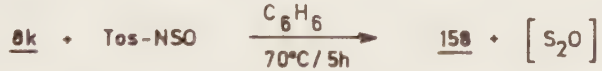


10k 154 156



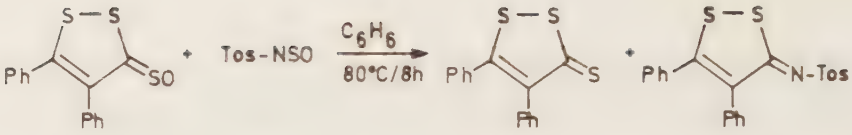
157 4k 158

Die Struktur von 158 wurde durch eine unabhängige Synthese, nach der Methode von G. KRESZE und A. HORN [128] durch Umsetzen des Trithions 8k mit N-Sulfinyl-p-sulfonamid 157 in siedendem Benzol, bewiesen.



157 und 8k würden zwar nach obigem Mechanismus bei der Umsetzung von 10k mit Chloramin T auch entstehen, und somit könnte 158 seine Bildung diesen Reaktionsprodukten verdanken. Dies konnte jedoch ausgeschlossen werden, da 8k und 157 bei Raumtemperatur nicht spontan miteinander reagieren.

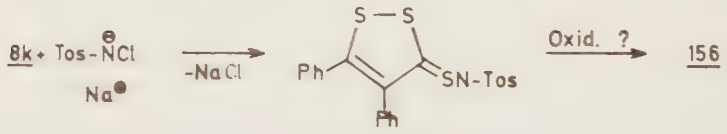
Genauso erfordert die Umsetzung von 10k mit 157, die, wie gezeigt werden konnte, ebenfalls 158 liefert, höhere Temperatur:



10k 157 8k (46%) 158 (31%)

b) Umsetzung des 1,2-Dithiol-3-thionimids 155k mit m-Chlorperbenzoesäure

Bei einem weiteren Darstellungsversuch für das Sulfenderivat 156 war beabsichtigt, umgekehrt, den exocyclischen Schwefel des Thionimids 155k zu oxidieren.
Das noch unbekannte Thionimid 155k wurde nach S. TAMAGAKI und S. OAE [127] aus dem Trithion 8k und Chloramin T erhalten.



155k

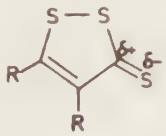
Es empfiehlt sich dabei jedoch, nicht wie in der Literatur angegeben in Methanol, sondern in Methylenchlorid zu arbeiten; 155k zersetzt sich nämlich mit zunehmender Reaktionsdauer zu 8k und 158. Wie die Autoren selbst feststellten [129], erfolgt diese Zersetzung in protischen Lösungsmitteln schneller als in aprotischen.
Die vollständige Umsetzung von 155k in Benzol-Lösung erfordert fast zwei Äquivalente m-Chlorbenzoesäure. Aus der goldgelben Reaktionslösung läßt sich mit Ether ein gelber Niederschlag 159 ausfällen. Sein IR-Spektrum weist wieder die den Dithioliumverbindungen eigene Bande (ν = 1366 cm^{-1}) auf sowie starke Absorptionen zwischen 1020 und 1100 cm^{-1} und zwischen 1150 und 1250 cm^{-1}, die von S=O-Schwingungen stammen.
Da schon durch Lösen dieses Stoffs in polaren Solventien wie Aceton und Methanol das Thionimid 155 zurückgebildet wird, handelt es sich möglicherweise lediglich um eine durch m-Chlor-

(per)benzoesäure protonierte Form von 155. Die gefundenen Analysenwerte stimmen weder mit einer derartigen noch mit einer anderen auf Grund der Reaktionspartner vertretbaren Struktur überein.

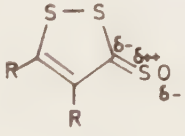
II.4.3. Umsetzungen des Sulfins 10k mit Acetylenen und Olefinen

II.4.3.1. Allgemeines

Wenn die Interpretation der ^{1}H- und ^{13}C-Kernresonanzspektren der Sulfine 10a und 10c (S.118) richtig ist, verursacht der Ersatz des Thionschwefels in den 1,2-Dithiol-3-thionen 8 durch eine Sulfingruppe eine "Umstimmung" der Ladungsverteilung im 1,2-Dithiol-Ringsystem derart, daß die Elektronendichte im Ring erhöht wird, wobei gleichzeitig der Sulfin-Schwefel partiell positiv geladen erscheint. Die Gegenüberstellung der Formeln 8A und 10C soll eine derartige Ladungsverteilung in den Trithionen und Sulfinen 10 verdeutlichen:



8A



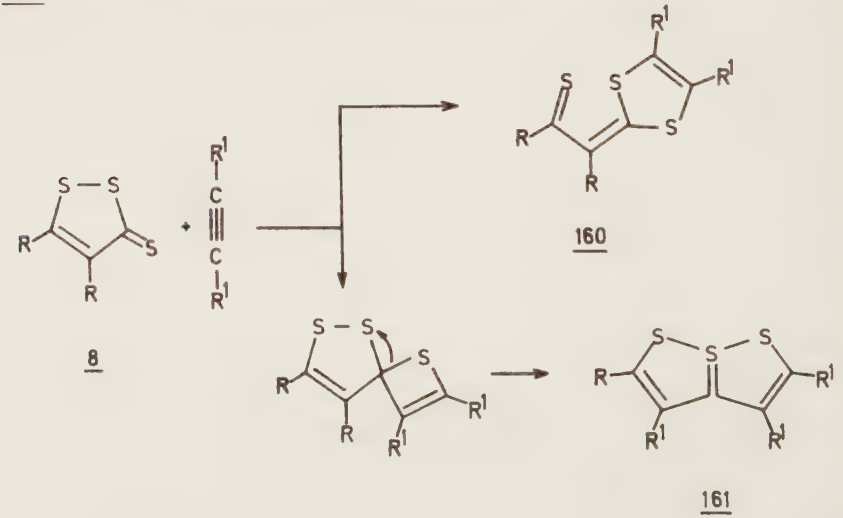
10C

Dieses Ladungsschema entspricht den Vorzeichen nach der bereits erwähnten von J.P. SNYDER und D.N. HARPP [119] für das Thioformaldehyd-S-oxid berechneten Ladungsverteilung, nach der dem Kohlenstoff der Sulfingruppe eine negative, dem Sulfin-Schwefel eine positive Partialladung zukommt. Verglichen mit dem 1,2-Trithion-System bedeutet dies für das Sulfin-System 10 eine "Umpolung". Dem exocyclischen Schwefel sollte danach elektrophiler, den Ringgliedern, z.B. dem C-3-Kohlenstoff, nucleophiler Charakter zukommen.

Es erschien deshalb wichtig, die Reaktivität des 1,2-Dithiol-S-oxids 10k bei einigen typischen Umsetzungen der 1,2-Dithiol-3-thione 8, vergleichend zu untersuchen.

II.4.3.2. Umsetzungen von 10k mit elektronenarmen Acetylenen

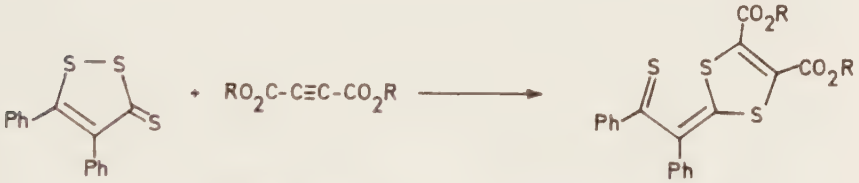
Besonders instruktiv schienen hier die speziellen Cycloadditions-Reaktionen der 1,2-Trithione 8 bzw. der Sulfine 10 mit Acetylenen bzw. Olefinen zu sein.
Trithione liefern bei der Umsetzung mit Acetylenen, je nach Reaktionsbedingungen, entweder durch (3+2)-Cycloaddition an endo- und exocyclischen Schwefel 2-(2-Thioxo-alkyliden)-1,3-dithiole 160 oder durch formale (2+2)-Cycloaddition an die Thiocarbonylgruppe [130-133] und anschließende Öffnung des Thietringes 6a-Thia-thiophthene (Trithia-1,6,6aSλ^4-pentalene) 161 [133, 134].



8 160 161

Das Sulfin 10k reagiert mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester 162a in siedendem Benzol nicht. Nach einem Tag kann dünnschichtchromatographisch kein neues Produkt nachgewiesen werden.

Vergleichend wurde auch die Reaktivität des gleich substituierten Trithions 8k mit den Acetylenen 162a und 162b geprüft. Dieses bildet ebenso leicht wie anders substituierte Trithione (schon nach zwei Stunden Reaktionszeit ist eine vollständige Umsetzung des Trithions erreicht) die neuen 1,3-Dithiol-derivate 163a und 163b.
Damit ist wohl auch der Einwand widerlegt, die Reaktionsträgheit des Sulfins 10k sei durch sterische Effekte (des 4-Phenyl-Substituenten) bedingt.



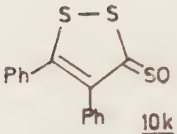
8k

162a: R = CH_3
162b: R = C_2H_5

163a, 163b

Eine Umsetzung von 10k mit 162b in siedendem Chloroform [+)] lieferte dagegen nach vier Stunden Reaktionszeit eine dunkelolive Lösung, in der mittels Dünnschichtchromatographie eine gelbe und eine olive Substanz nachgewiesen werden konnte. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde die gelbe Verbindung 164 durch mehrfaches Umristallisieren des Rückstandes rein isoliert. Die olive Substanz zersetzte sich offensichtlich (möglicherweise zu 164), da sie nach drei Tagen in den Mutterlaugen nicht mehr nachzuweisen war.
164 besitzt nach Analyse und Massenspektrum die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_5S_2$, was einem Addukt aus 10k und 162b entspricht, das ein Atom Schwefel verloren hat. (Die olive Substanz könnte das Primäraddukt aus 10k und 162b sein.)

+) Da das bei dieser Umsetzung als Lösungsmittel verwendete Chloroform nicht frisch absolutiert war, ist es möglich, daß diese Reaktion durch Verunreinigungen ($COCl_2$?) des Chloroforms katalysiert wurde. Eine nähere Untersuchung unterblieb jedoch.



10k + 162b $\xrightarrow[\Delta,\ 4h]{CHCl_3}$ $C_{23}H_{20}O_5S_3$? $\xrightarrow[-S]{?}$ $C_{23}H_{20}O_5S_2$

oliv — 164 gelb

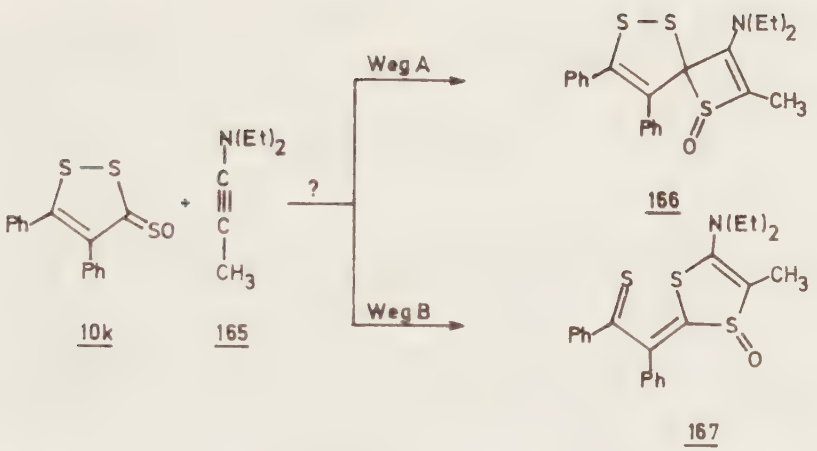
Die Struktur von 164 wurde noch nicht aufgeklärt. Bemerkenswert im Massenspektrum von 164 ist das Auftreten der Massenzahl m/e = 262 (8 %), die eine Eliminierung von Tolan aus dem Molekülion von 164 bedeutet, sowie des Basis-Peaks bei m/e = 105 ($Ph-\overset{+}{C}=O$; 100 %), demgegenüber der bei m/e = 121 ($Ph-\overset{+}{C}=S$; 6 %) eine geringe Intensität besitzt. Vielleicht deutet dies darauf hin, daß der ehemalige Sulfinsauerstoff mit dem 5-C-Atom von 10k verknüpft ist. Wegen der Esterfunktionen kann aus dem IR-Spektrum nicht entnommen werden, ob der ehemalige Sulfinsauerstoff in Form einer Carbonylfunktion vorliegt. Die starke Carbonyl-Absorptionsbande zeigt allerdings deutlich eine dreifache Aufspaltung mit Peaks bei 1710, 1720 und 1730 cm^{-1}.

II.4.3.3. Umsetzungen von 10k mit Reagenzien mit elektronenreichen Mehrfachbindungen

a) Umsetzung von 10k mit dem elektronenreichen Acetylen 1-Diethylamino-1-propin 165

Im Gegensatz zum elektronenarmen Dreifachbindungs-System der Acetylendicarbonester 162 reagiert das Inamin 165 schon in siedendem Methylenchlorid mit 10k zu einem gelben 1:1-Addukt 170 (45-60 %).

Es stelltesich die Frage, ob 10k sich wie andere Sulfine verhält, die für gewöhnlich unter Einbeziehung des Sulfin-Schwefels und Sulfin-Kohlenstoffs (2+2)-Cycloadditionen eingehen (Weg A), oder ob es, wie die Trithione 8, auch im Sinn einer (2+3)-Cycloaddition (Weg B) abreagiert. Diese Cycloadditionen würden (vgl. S.134) mit umgekehrtem Elektronenbedarf als die von Trithionen mit Acetylenen ablaufen und als Primäraddukte die Verbindungen 166 und 167 liefern.



Für den Fall, daß die wahrscheinlich stabilere Form 167 für das Addukt 170 zuträfe, sollte eine Desoxygenierung des letzteren zu einem Produkt 168 führen, dessen UV-Spektrum mit dem der st ereoisomeren Verbindung 169 nahezu identisch sein müßte.

169 ist einfach aus dem Trithion 8k und 165 in siedendem Tetrahydrofuran in 67-prozentiger Ausbeute herzustellen. Bei elektronischer Kontrolle des Reaktionsverlaufs kommt 169 die angegebene Formel zu. Die 1,3-Dithiol-2-yliden-Struktur von 169 wird durch sein UV-Spektrum belegt, das einen ähnlichen Habitus aufweist wie das von 163a (vgl. Abb. 5, S. 138).

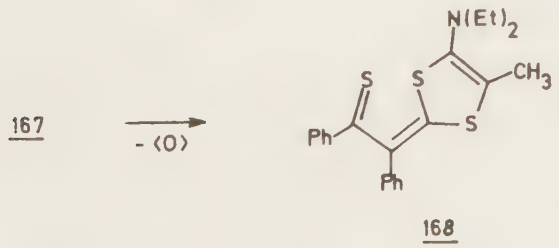
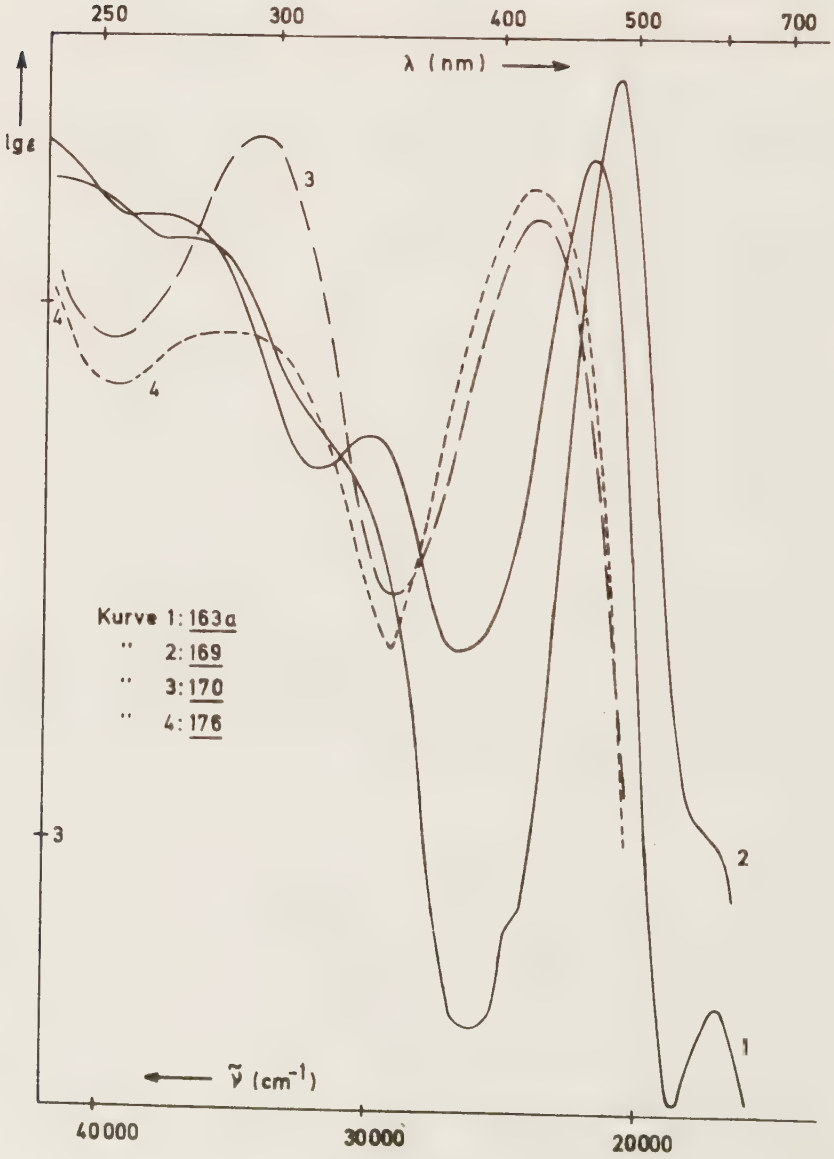


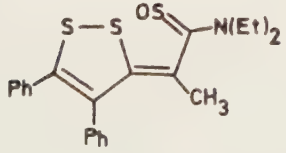
Abbildung 5: UV-Spektren der Verbindungen 163a, 169, 170 und 176 in $CHCl_3$



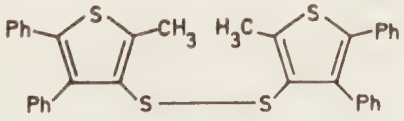
8k

169

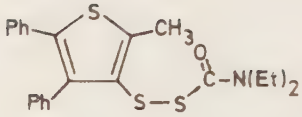
Die Desoxygenierungsversuche an 170 mit Triphenylphosphin in Xylol (100°C) ergaben nur einen indirekten Strukturhinweis. Für die dabei isolierte hellgelbe, kristalline Verbindung 171 konnte, nicht nur auf Grund des UV-Spektrums, die mögliche Struktur 168 ausgeschlossen werden: Ihrer Zusammensetzung $C_{34}H_{26}S_4$ nach wurde mit dem Sauerstoff auch noch die Diethylamino-Gruppe entfernt!
Da das Fehlen der Diethylaminogruppe in 171 auf eine Eliminierungsreaktion schließen ließ, an der das Triphenylphosphin eventuell garnicht beteiligt war, wurde 170 ohne dieses drei Stunden in Xylol bei 100°C erhitzt. Auch in diesem Falle wurde nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel/Benzol) 171 in 21-prozentiger Ausbeute gefunden. Als Hauptprodukt (63 %) entstand jedoch ein farbloses Isomeres 172 des ursprünglichen 1:1-Adduktes (170) aus 10k und 165.
In geringen Mengen (10 %) wurde noch eine schwach gelbe, sauerstoffhaltige Verbindung 173 isoliert.
Auf Grund ihrer analytischen und spektroskopischen Daten und der Entstehungsweise werden für die Verbindungen 170-173 folgende Formeln der Strukturdiskussion zugrunde gelegt:



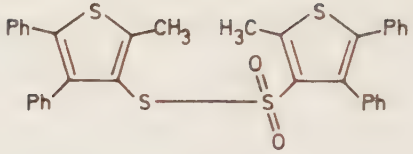
170



171



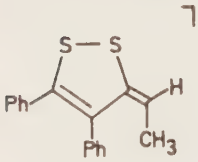
172



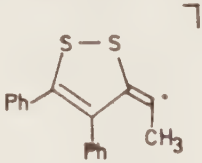
173

α) Spektroskopische Befunde für das aus Sulfin 10k und Inamin 165 gebildete 1:1 Addukt 170

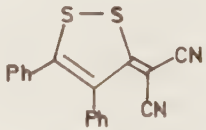
Im Massenspektrum von 170 treten folgende Massenzahlen auf: m/e = 100 ($Et_2N\overset{+}{-}C$ = O; 100 %), m/e = 116 ($Et_2N\overset{+}{-}C$ = S; 9 %), m/e = 72 (Et_2N^+; 27 %), m/e = 413 (M^+; 11 %), m/e = 397 (M^+-S; 3 %). Diese Signale sind typisch für die eingehend untersuchten N,N-dialkylsubstituierten Thioamid-S-oxide [122]. Peaks bei m/e = 282 (9 %) und m/e = 281 (7 %), die den Ionen 174 und 175 zuzuordnen sind, sprechen ebenfalls für Struktur 170 und gegen die Strukturen 167 bzw. 166 (S.137).



174 m/e = 282



175 m/e = 281



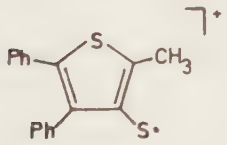
176 (≡220d)

Gegen die Strukturen 167 bzw. 166 spricht auch die Tatsache, daß die danach vermutlich zu erwartenden Fragment-Ionen des Propins 165, des Sulfins 10k und des Trithions 8k nicht beobachtet werden.
Die stärkste Bande im IR-Spektrum von 170 bei 1042 cm^{-1} kann der Schwingung der Thioamid-S-oxidgruppe zugeordnet werden [135].

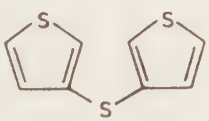
Das UV-Spektrum von 170 steht im Einklang mit der 1,2-Dithiol-3-ylidenstruktur. Es besitzt den gleichen Habitus wie beispielsweise das von 176 (vgl. Abb. 5, S. 138).

β) Strukturdiskussion für das farblose, thermische Umlagerungsprodukt 172 (des Adduktes 170) sowie der Begleitverbindungen 171 und 173

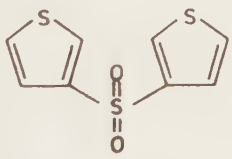
In den Massenspektren der Verbindungen 171-173 tritt ebenfalls das Fragmention m/e = 281 auf. Daß es sich hierbei jedoch nicht um 175 sondern um 177 handelt, wird nicht nur durch den in diesen Spektren zusätzlich auftretenden Peak bei m/e = 59 ($CH_3-\overset{+}{C}=S$) untermauert, sondern auch durch die Elektronen-Spektren der Substanzen 171-173.
Sie alle weisen oberhalb 300 nm keine Maxima auf, im Gegensatz zum Spektrum von 170 (λ_{max} = 422 nm; ε = 14600). Konjugierte 1,2- bzw. 1,3-Dithiol-Systeme wie 167 bzw. 170 scheiden damit aus.
Das längstwellige Maximum des Thiophen-sulfids 178 [136] liegt bei 272 nm (ε = 5900). Sein Spektrum zeigt einen ähnlichen Habitus wie das von 171.



177 m/e = 281



178



179

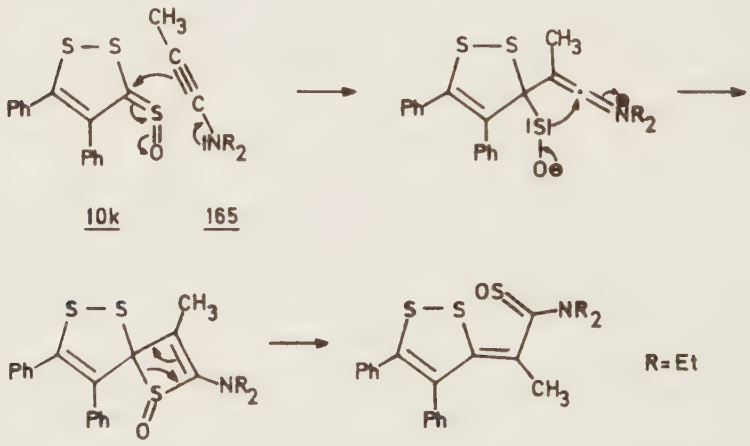
Die Maxima im Spektrum des zugehörigen Sulfons 179 sind gegenüber 178 hypsochrom verschoben. Ähnlich verhalten sich die Spektren von 171 und 173. Da über die Spektren entsprechender Disulfide bzw. Thiosulfonate nichts bekannt ist, möchte ich diesen Vergleich nur mit der gebotenen Vorsicht anstellen.

Eine starke Carbonylbande im IR-Spektrum von 172 bei 1664 cm^{-1}

ist als Amid I-Bande [137, 138] anzusprechen und somit ein gewichtiges Argument für die Thiocarbamat -Struktur.
Im IR-Spektrum von 173 fallen zwei starke, für Sulfone typische Absorptionen [137] bei 1140 und 1310 cm^{-1} auf.

γ) Mögliche Chemismen für die Bildung der Verbindungen 170-173

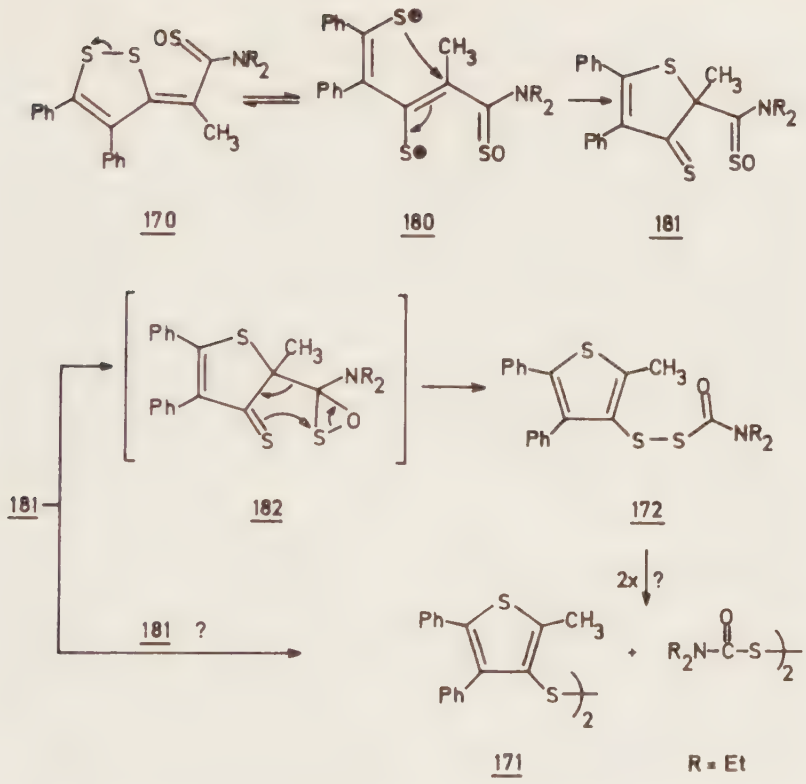
Das Auftreten der Fragmente 174 und 175 (S.140) im Massenspektrum von 170 macht deutlich, daß das Inamin 165, wider Erwarten, 10k nucleophil am Sulfin-Kohlenstoff angegriffen haben muß, wenn 170 auf die unten skizzierte Weise entstanden ist, was andererseits aber verständlich erscheint, wenn die bekannt hohe nucleophile Aktivität des Inamins der von 10k überlegen ist:



10k 165

170

Vorausgesetzt die Strukturzuordnungen sind richtig, so können die Verbindungen 171-173 nur durch Spaltung an der ursprünglichen Dreifachbindung des Inamins 165 entstanden sein.
Für die Umlagerung von 170 in 172 erscheint folgender Chemismus diskutabel:



Bei der wahrscheinlich thermisch verlaufenden Umlagerung mag zunächst durch Spaltung der Disulfidbindung des 1,2-Dithiolringes von 170 (gefolgt von einem nucleophilen Angriff des ehemaligen S-1-Ringschwefels) das ß-Thioketo-carbonsäurederivat 181 entstehen. Dieses erleidet dann in einer Art innermolekularer (Thio-)"Keton-Spaltung" unter Mitwirkung der Thioamid-S-oxid-Gruppierung einen Bruch der C/C-Bindung, wodurch 172 entsteht.

Ob Verbindung 171 durch Dismutierung von 172 oder aus einem Zwischenprodukt der Umlagerung (z.B. 181 oder 182) erzeugt wird, muß vorerst genauso dahingestellt bleiben, wie die Frage nach der Entstehung von 173. Zur Klärung des Problems wäre es notwendig zu

untersuchen, ob und in welcher Form der stickstoff- bzw. sauersotffhaltige Molekülteil aus 172 (bzw. seinen Vorstufen) eliminiert wird.

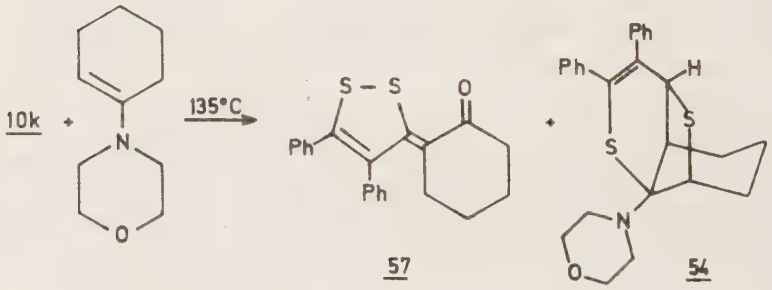
b) Umsetzungen mit elektronenreichen Olefinen

Die hohe Reaktivität des Trithion-S-oxids 10k gegenüber dem Inamin 165 legte es nahe, auch sein Verhalten gegenüber elektronenreichen Ethylenen zu untersuchen.

α) Mit Ethyl-vinylether erfolgt keine Reaktion, wenn man die Komponenten zehn Tage in Methylenchlorid am Rückfluß erwärmt. Danach kann 10k zu 86 % wieder zurückgewonnen werden. Durch dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktionslösung ließ sich noch das Trithion 8k als Zersetzungsprodukt von 10k nachweisen.

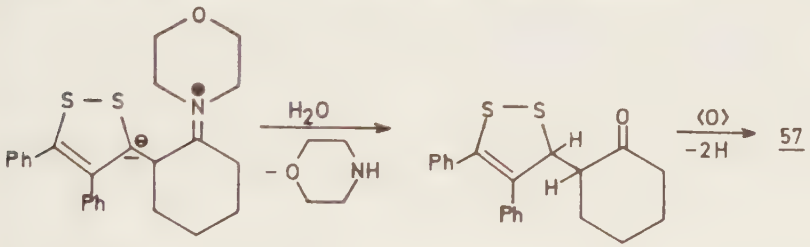
β) Mit Morpholino-cyclohexen (44)

Erhitzt man 10k mit Morpholino-cyclohexen 44 in siedendem Chlorbenzol, so kann man nach zwanzig Stunden mittels Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzol) aus dem Reaktionsgemisch Trithion 8k (50 %), Dithiolon 21k (Spuren) sowie überraschenderweise die Verbindungen 54 (10 %) (Formel mit Vorbehalt) und 57 (5 %) isolieren, die man auch durch Umsetzung des Enamins 44 mit dem Dithioliumsalz 9k (X=ClO_4) erhalten kann (vgl. Abschnitt I.1.2.2.). Während der Umsetzung scheidet sich im Rückflußkühler in geringen Mengen ein Sublimat in farblosen Nadeln, die an der Luft zerfließen, ab (vgl. w.u.).



+ 8k + 21k + farbloses Sublimat

Die Bildung der Produkte läßt sich am einfachsten erklären, wenn man annimmt, daß 10k primär wieder zum Trithion 8k und zum Sulfen 14k disproportioniert. (Siedendes Chlorbenzol erreicht fast die Zersetzungstemperatur von 10k, die bei ca. 160°C liegt). 14k spaltet Schwefeldioxid ab und reagiert mit weiterem 10k zum Dithiolon 21k, bzw. in diesem Falle stark bevorzugt - entweder als Carben 4k oder als Thioketen 5k - mit Morpholinocyclohexen entsprechend dem früheren Schema auf S. 36 zu 54.
Wird der aus 44 und 4k bzw. 5k zunächst entstandene Dipol 47 (vgl. S. 36) von Wasser abgefangen, so bildet sich 58, das unter den Versuchsbedingungen zu 57 oxidiert wird.



47 58

Das erwähnte farblose Sublimat konnte wegen der geringen Ausbeute nicht gereinigt und analysiert werden. Sein Massenspektrum enthält als höchsten Peak den mit der Massenzahl m/e = 256 (S_8) sowie den des Morpholins mit m/e = 87. Im IR-Spektrum treten starke Banden zwischen 1090 und 1200 cm^{-1} auf (S=O-Schwingungen). Möglicherweise handelt es sich bei dieser Substanz um ein Gemisch aus elementarem Schwefel und einem Addukt aus Schwefeldioxid und Morpholin.

II.4.4. Umsetzung von 10k mit Metall-chloriden und -komplexen

Verbindungen mit einer S=O-Funktion wie z.B. Dimethylsulfoxid [139] oder Schwefeldioxid [140] können als Liganden von

Metallatomen fungieren. In einigen orientierenden Experimenten wurde ermittelt, ob auch die Sulfine 10 dafür in Frage kommen.

II.4.4.1. Umsetzung von 10k mit Metallchloriden

Wie schon auf S.115 erwähnt, reagiert 10k mit Quecksilber(II)-chlorid nicht. Auch Zinkchlorid zeigt keine Reaktion mit 10k.

Mit Kupfer(II)- und wasserfreiem Eisen(III)-chlorid wurden kristalline Verbindungen erhalten, die jedoch durch ihr IR-Spektrum als Addukte der Metallchloride und des 1,2-Trithions 8k identifiziert wurden.
Antimon(V)-chlorid reagiert zwar ebenfalls mit 10k, jedoch konnte aus dem harzigen Reaktionsprodukt keine definierte Verbindung isoliert werden. Lediglich mit Zinn(IV)-chlorid wurde in Methylenchlorid ein gelbes Pulver 183 erhalten, das 2 Mol 10k pro 1 Mol Zinn(IV)-chlorid enthält. Erhitzt man 183 in siedendem Alkohol, so wird 10k wieder zurückgebildet.

II.4.4.2. Umsetzung von 10k mit Tetrakis-triphenylphosphin-platin (0) (131)

10k reagiert spontan mit 131 bei Raumtemperatur in Methylenchlorid. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/erst Methylenchlorid, dann Essigester) des Reaktionsgemisches liefert ein rotes, kristallines Produkt 184. Dieses enthält dem IR- und ^{1}H-NMR-Spektrum nach Essigester ($\nu_{C=O}$= 1733 cm^{-1}; δ = 1,23 (t), 2,07 (s), 4,17 (q) ppm) und Methylenchlorid (δ = 5,30 ppm).
Die Elementaranalyse stimmt sehr weitgehend mit der Zusammensetzung 10k x $Pt[P(Ph_3)]_2$ x $CH_3CO_2C_2H_5$ x CH_2Cl_2 überein.

10k ist also prinzipiell als Komplexligand brauchbar.
Da die beiden Verbindungen 183 und 184 nicht eingehender untersucht wurden, soll auch keine Aussage darüber gemacht werden,

auf welche Art der Ligand an das jeweilige Zentralatom gebunden ist. Neben dem Sulfinsauerstoff bzw. dem Sulfinschwefel, kommen ja auch noch die beiden endocyclischen Schwefelatome für eine Metall-Ligand-Bindung in Betracht.

II.4.5. Umsetzung von 10k mit Kaliumhydroxid

Die Reaktion von 10k mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung liefert das Trithion 8k in 81-prozentiger Ausbeute.

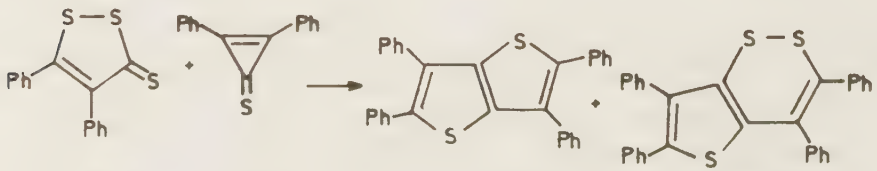
III. Reaktionen von Cyclopropenonen und Cyclopropenon-Derivaten mit Dithiol- und Isothiazol-Verbindungen

III.1. Umsetzungen von 1,2-Dithiol-3-thionen 8 mit Diphenylcyclopropenthion 27a

Einleitend wurde schon kurz erwähnt, daß auch die Reaktion von Cyclopropenthionen 27 mit Trithionen 8 als möglicher Weg zu 1,2-TTF 3 bzw. zu Thioxodesaurinen 7 untersucht wurde. Ein Addukt aus beiden Verbindungen muß ja zwangsläufig dieselbe Zusammensetzung aufweisen wie 3 bzw. 7. Es bestand daher die Aussicht, mit einem Addukt aus Cyclopropenthionen 27 und Trithionen 8, die gewünschten Verbindungen 3 bzw. 7 (entweder direkt oder eventuell durch Umlagerung desselben) in die Hand zu bekommen.
Weiterhin bestand die Möglichkeit, daß aus den Komponenten unter gleichzeitiger Eliminierung zweier Schwefelatome auf neuem Wege Thiophthene 26 zugänglich werden würden.

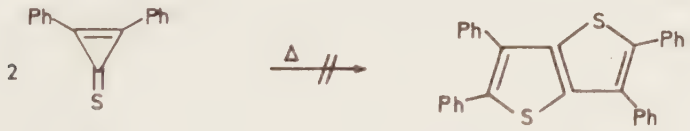
III.1.1. Umsetzungen von 4,5-Diphenyl- und 4-Methyl-5-phenyl-1,2-trithion mit Diphenylcyclopropenthion 27a

Die Reaktion von 8k mit 27a lieferte weder das erhoffte 1,2-TTF 3k noch ein anderes isomeres Addukt. Nach zwanzigstündigem Erhitzen in siedendem Benzol konnte durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) jedoch das Thiophthen 26k, das Dithiin 28a (zur Struktur s.S. 21) und 73 % des eingesetzten Trithions 8k isoliert werden.



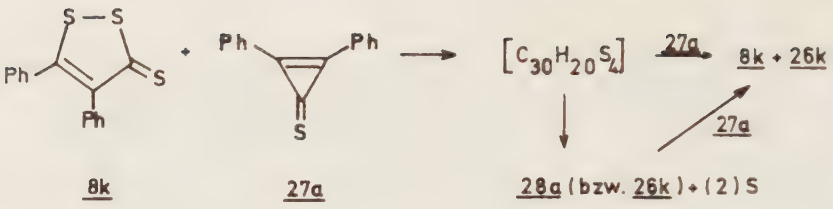
8k 27a 26k 28a

Obwohl bei Einsatz von je einem mmol 27a und 8k nur 0,27 mmol des Trithions verbraucht wurden, waren insgesamt 0,33 mmol (28a + 26k) entstanden. Dieser "Überschuß" an Produkt läßt sich nur dadurch erklären, daß mehr Cyclopropenthion 27a als Trithion 8k umgesetzt wurde.
Da die photochemische Dimerisierung von 27a und 26k schon bekannt war [31], bot sich als einfache Erklärung an, daß neben einer Reaktion von 27a mit 8k noch eine thermische Dimerisierung von 27a zu 26k stattfand. Durch einen Parallelversuch, bei dem das Cyclopropenthion 27a mit und ohne Trithion 8k unter sonst gleichen Bedingungen erhitzt wurde, konnte durch dünnschichtchromatographischen Vergleich der Reaktionslösungen jedoch ausgeschlossen werden, daß 27a unter den genannten Versuchsbedingungen sich zu 26k dimerisiert.



27a 26k

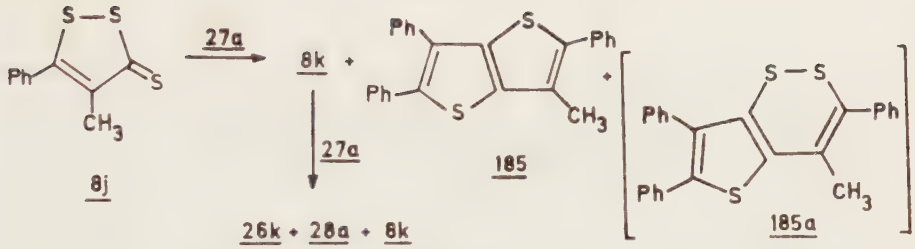
Als weitere Möglichkeit könnten 27a und 8k miteinander ein "Primäraddukt" geben, das dann ein oder zwei Atome Schwefel verliert, wodurch 28a bzw. 26k entstehen würden. Ein zweites Molekül 27a könnte dann mit dem eliminierten Schwefel das Trithion 8k zurückliefern, welches wieder mit 27a die Reaktion eingeht. Die Entstehung von 8k aus 27a und Schwefel ist bekannt [141]. Natürlich könnte 27a auch direkt vom "Primäraddukt" zwei Atome Schwefel unter Bildung von 26k und 8k übernehmen:



Trifft einer dieser Reaktionswege zu, so sollte die Umsetzung von 8k mit 27a auch in Gegenwart "katalytischer Mengen" an 8k ablaufen. Tatsächlich wurden bei einem weiteren Versuch, bei dem ein mmol Cyclopropenthion 27a in Gegenwart von nur 0.07 mmol Trithion 8k zur Reaktion gebracht wurde, insgesamt ca. 0.21 mmol 26k und 28a isoliert. Das eingesetzte Trithion 8k wurde dabei quantitativ zurückgewonnen.

Der Nachweis, daß Trithione 8 bei ihrer Umsetzung mit Cyclopropenthionen 27 aus den letzteren neu gebildet werden, konnte durch die Reaktion von Diphenylcyclopropenthion 27a mit 4-Methyl-5-phenyl-1,2-trithion 8j erbracht werden. Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsproduktes (Kieselgel/Benzol) lieferte neben einem zunächst nicht auftrennbaren Substanzgemisch außer dem eingesetzten Trithion 8j auch das Trithion 8k, das also aus dem Cyclopropenthion 27a entstanden sein muß.
Nachdem sich die anfangs rote acetonische Lösung des Gemisches, das vermutlich die Thiophthene 26k und 185 sowie die 1,2-Dithiine 28a und 185a enthielt, am Licht entfärbt hatte (Entschwefelung der Dithiine zu den Thiophthenen), konnten aus ihr auch durch erneute Säulenchromatographie (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) die beiden Thiophthene 26k und 185 isoliert werden. (Die Substituentenanordnung bei 185 wurde massenspektroskopisch ermittelt. Vgl. Abschnitt III.2.2.; S. 156)

Die gefundenen Produkte lassen sich gut mit dem oben vorgeschlagenen Reaktionsablauf vereinbaren.



Da 76 % des eingesetzten 8j wieder zurückgewonnen wurden und sich mehr Tetraphenyl-26k als Methyl-triphenyl-thiophthen 185 gebildet hatte, scheint 27a mit 8k schneller zu reagieren als mit 8j.

III.2. Umsetzung von Trithionen 8 mit Cyclopropenonen 186

In der Hoffnung, daß eine analoge Reaktionsweise neue Erkenntnisse über den genauen Chemismus obiger komplexer Reaktionen liefern würde, wurde auch das Diphenylcyclopropenon 186a mit dem Trithion 8k zur Reaktion gebracht. Bei schematisch-analogem Verlauf konnte mit der Bildung von Thieno [3,2-b]furanen gerechnet werden.
Tatsächlich scheint 186a in ähnlicher Weise wie 27a zu reagieren, denn man erhält als Produkte das Thieno [3,2-b]furan 187f und das zu erwartende Diphenyl-1,2-dithiolon 21k. Daneben entsteht noch eine gelbe Substanz 188f, die sich als ein Addukt aus den beiden Reaktionspartnern erwies.
Es war nun erforderlich eine Reihe von Umsetzungen mit unterschiedlich substituierten Trithionen 8 und Cyclopropenonen 186 durchzuführen, die folgende Ziele im Auge hatten:

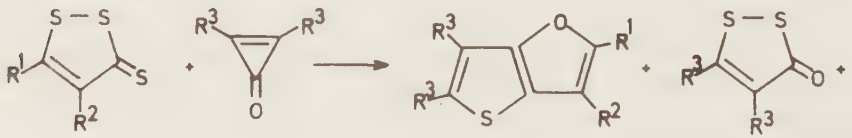
1) Festzustellen, ob es sich bei der Reaktion von Trithionen 8 mit Cyclopropenonen 186 um eine allgemeine Methode zur Synthese von Thieno [3,2-b]furanen handelt. Bisher sind nur wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt [142, 143]. Die Stammverbindung und das erste Derivat wurden erst 1973 hergestellt [142].

2) Es wurde erwartet, daß durch Substituenten-Variation in den Komponenten die (insbesonders spektroskopische) Strukturfestlegung der Addukte vom Typ 188 erleichtert werden würde. Daneben waren aus dem Substitutionsschema der Produkte vielleicht Hinweise auf den Bildungsmechanismus zu erhalten.
Wie sich herausstellte, hängen Reaktivität der Cyclopropenone und Trithione sowie einheitlicher Reaktionsverlauf sehr stark von ihren Substituenten ab.

Zunächst wurden

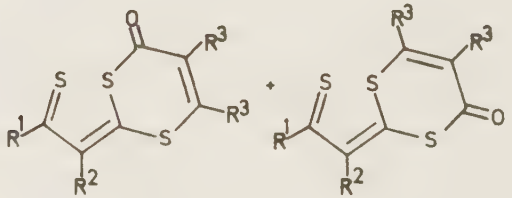
III.2.1. Umsetzungen von diarylsubstituierten Cyclopropenonen mit in 4- und 5-Stellung disubstituierten Trithionen untersucht

Im allgemeinen isoliert man dabei, wie bei der Reaktion von 186a mit 8k, Thieno [3,2-b]furane 187 und 1,2-Dithiolone 21 sowie entsprechende Addukte aus 8 und 186. Für die letzteren werden - unter Vorbehalt - (vgl. Abschnitt III.2.2.) die Strukturen 188A und 188B vorgeschlagen.



8 186 187 21

186a: R^3 = Ph
186b: R^3 = p-Cl-C_6H_4
186c: R^3 = p-CH_3O-C_6H_4



188A 188B

Zur Durchführung wurden Trithion und Cyclopropenon im Molverhältnis 1:2 in Benzol, Toluol oder Xylol so lange erhitzt, bis das Trithion abreagiert hatte. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgte dann mittels Säulenchromatographie. Tabelle 20 gibt eine Übersicht der hergestellten Verbindungen.

Tabelle 20: Thieno[3,2-b]furane 187, Addukte 188 und 1,2-Dithiolone 21 aus Trithionen 8 und Cyclopropenonen 186

			Ausbeuten[a] an		
R^1	R^2	R^3	187	188	21
CH_3	CH_3	Ph	187a 31%	188a 50%	21k 24%
CH_2-CH_2-CH_2-CH_2		Ph	187b 15%	188b 37%	21k 27%
CH=CH-CH=CH		Ph	187c -	188cA 20%	21k - c)
				188cB 67%	21k -
CH_3	Ph	Ph	187d 29%	188d 26%	21k 31%
Ph	CH_3	Ph	187e 22-38%	188e 26-46%	21k 22-41%
Ph	Ph	Ph	187f 75-88%	188f 17-20%	21k 39-67%
CH_3	CH_3	p-Cl-C_6H_4	187g -	188g 50%	21l 21% b)
Ph	CH_3	p-Cl-C_6H_4	187h 11%	188hA 2%	21l - c)
				188hB 84%	
Ph	Ph	p-Cl-C_6H_4	187i 68%	188iA/B 27%	21l - b) c)
Ph	Ph	p-CH_3O-C_6H_4	187j 65%	188j -	21m 100%

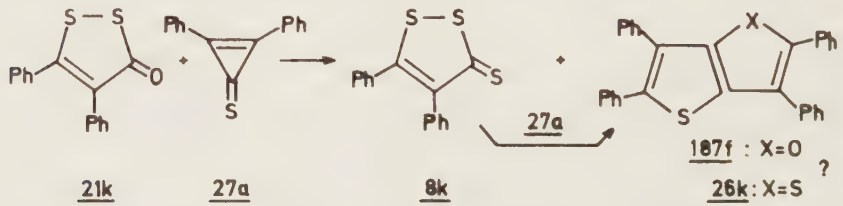
a) Die Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Trithion.

b) Bei diesen Reaktionen wurde noch das 4,4'-Dichloro-diphenylacetylen als Thermolyseprodukt von 186b isoliert.

c) Hier wurden die Isomere 188A und 188B gefunden. Eine Zuordnung der exakten Struktur soll mit der verwendeten Numerierung nicht gemacht werden.

Die Reaktion von diarylsubstituierten Cyclopropenonen mit disubstituierten Trithionen (R^1, R^2 = Alkyl, Aryl) führt also in den meisten Fällen zu Thieno[3,2-b]furanen. Wenn auch die Ausbeuten i.a. nur mäßig sind, so steht doch jetzt eine relativ einfache Herstellungsweise für diese Substanzklasse zur Verfügung, die sich vermutlich durch Variation der Reaktionsbedingungen optimieren lassen dürfte.

Vertauscht man in den Reaktanten Carbonyl- und Thiocarbonyl-Funktion, so ist die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark vermindert, wie am Paar Diphenyl-1,2-dithiol-3-on 21k und Diphenylcyclopropenthion 27a festgestellt wurde:
In siedendem Xylol waren nach drei Stunden noch 89 Prozent des Dithiolons und 26 Prozent des Cyclopropenthions unverbraucht. In geringen Mengen (allerdings zu 93 Prozent, bezogen auf umgesetztes 21k) entstand das Trithion 8k. Dünnschichtchromatographisch ließen sich geringe Mengen an Kondensationsprodukten erkennen, welche jedoch nicht isoliert wurden. Es konnte daher nicht geklärt werden, ob es sich dabei um das erwartete Thieno[3,2-b]furan 187f oder um das Thieno[3,2-b]thiophen 26k handelte. Letzteres hätte - wie bekannt - auch aus zuerst gebildetem 8k und 27a entstanden sein können.



21k 27a 8k

Ferner wurde die Erwartung bestätigt, daß Diphenylcyclopropenon 186a mit 4,5-Diphenyl-1,2-dithiolon 21k nicht reagiert, wenn man die Komponenten 54 Stunden in siedendem Xylol erhitzt: 21k wurde ja bei den Umsetzungen von 186a mit verschiedenen Trithionen 8

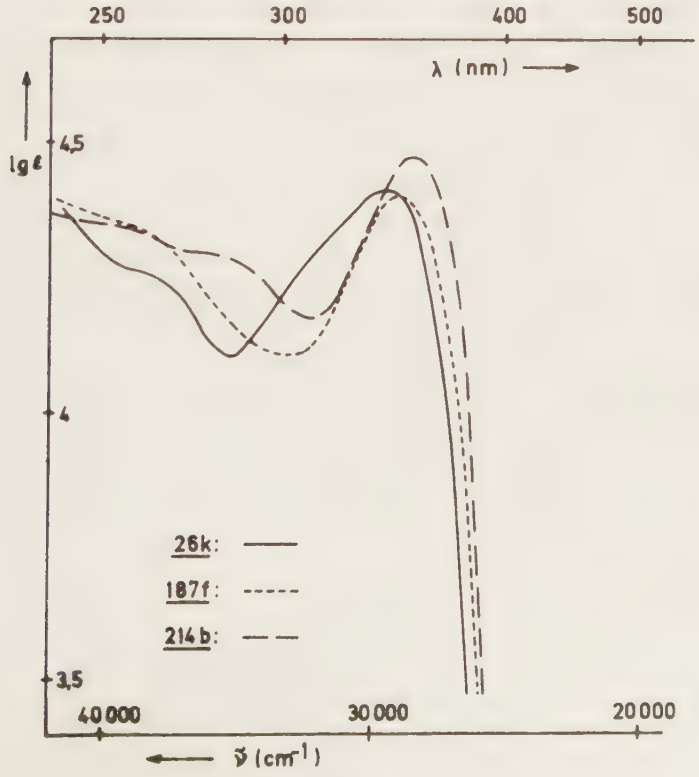
als Reaktionsprodukt isoliert.

III.2.2. Strukturen der Thieno[3,2-b]furane 187 und der Addukte 188

Daß es sich bei den Verbindungen 187 um Thieno[3,2-b]furane handelt, geht aus folgenden Tatsachen hervor:

1) Die Verbindungen 187 entstehen in analoger Weise wie das bekannte Thieno[3,2-b]thiophen (Thiophthen) 26k.
2) Das Thiophthen 26k und das gleich substituierte Thieno[3,2-b]furan 187f weisen sehr ähnliche Löslichkeitseigenschaften und R_F-Werte sowie UV- (vgl. Abb. 6) und IR-Spektren auf, die u.a. sowohl Carbonyl- wie Thiocarbonyl-Funktionen ausschließen.

Abbildung 6: UV-Spektren des Thienofurans 187f, des Thienothiophens 26k und des Furopyrrols 214b (in $CHCl_3$)

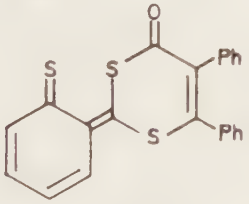


3) Auffallenderweise fluoreszieren alle bisher synthetisierten Verbindungen 26 und 187 auf der Dünnschichtplatte im UV-Licht.
4) Das Schema der Massenspektren:
In ihnen werden immer neben den Ionen der Acetylene R^1-C≡C-R^2 und R^3-C≡C-R^3 die Fragment-Ionen R^1-$\overset{+}{C}$=O und R^3-$\overset{+}{C}$=S beobachtet. Dagegen treten die Ionen R^1-$\overset{+}{C}$=S, R^2-$\overset{+}{C}$=S, R^2-$\overset{+}{C}$=O und R^3-$\overset{+}{C}$=O nicht auf.
Daraus kann man auch Rückschlüsse auf die Anordnung der Substituenten in den gebildeten Thieno[3,2-b]furanen, wie sie in Formel 187 bzw. Tabelle 20 angegeben sind, ziehen.

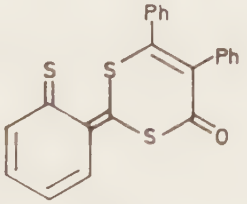
Die genaueren Strukturen der Addukte aus Trithionen und Cyclopropenonen sind noch nicht gesichert. Die Strukturvorschläge 188A und 188B stehen jedoch in Einklang mit den spektroskopischen Daten der Verbindungen 188.
Die Massenspektren aller Addukte 188 enthalten Peaks mit starken relativen Intensitäten, welche Fragment-Ionen entsprechen, die um sechzig Masseneinheiten leichter als das jeweilige Molekülion sind,und die durch Eliminierung von COS aus denselben entstanden sind. Dies bedeutet mit größter Wahrscheinlichkeit, daß der Carbonylkohlenstoff der Cyclopropenone an ein Schwefelatom der Trithione gebunden ist.
Genauso macht die Anwesenheit der Ionenpeaks R^3-$\overset{+}{C}$=S wahrscheinlich, daß eines der olefinischen Ringkohlenstoffatome der Cyclopropenonen-Komponente eine Bindung mit einem weiteren Trithionschwefel eingegangen ist. Das Auftreten der Ionenpeaks von R^1-$\overset{+}{C}$=S, R^3-C≡C-R^3 und der Trithione 8 steht ebenfalls in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.
Die IR-Spektren der Verbindungen 188 weisen starke, bei relativ niedrigen Wellenzahlen liegende Carbonylbanden (zwischen 1678 und 1689 cm^{-1}) auf. Im Bereich der Thiocarbonylschwingungen sind jedoch nicht immer Banden anzutreffen, wenn doch, so nur wenig intensive.

Mit Ausnahme der Verbindungen 188cB und 188iB haben alle Addukte ähnlich strukturierte Elektronen-Spektren (Chloroform) mit einer langwelligen Schulter zwischen 385 und 420 nm (ε = 265-640) und einer weiteren kurzwelligen Schulter zwischen 260 und 295 nm (ε = 11800-18700), die zu einem Maximum unterhalb 240 nm gehört.
Abweichend davon zeigen die Verbindungen 188cB und 188iB in ihren UV-Spektren im langwelligen Bereich ausgeprägte Maxima (188cB: λ_{max} = 377 nm; ε = 6050; 188iB: λ_{max} = 447 nm; ε = 8300).

Als Argument gegen die allgemeinen Strukturen 188 ist die Tatsache zu werten, daß auch Benzotrithion 8f mit Diphenylcyclopropenon 186a zwei isomere Addukte 188cA und 188cB bildet. Ihnen kämen demnach an sich unwahrscheinliche ortho-chinoide Strukturen zu:

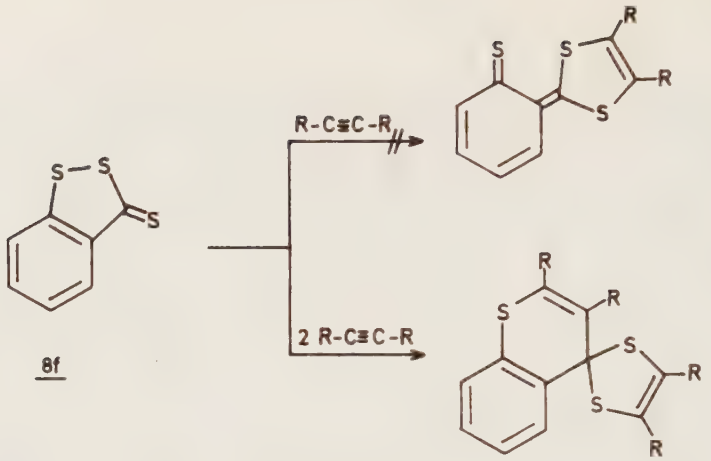


188cA



188cB

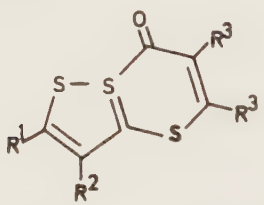
Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß Benzotrithion 8f - anders als nicht-benzkondensierte 1,2-Dithiol-3-thione 8 (welche 1:1-Addukte geben) – mit aktiven Acetylenen 1:2-Addukte liefert, die als Spiroverbindungen 189 den intakten Benzolkern des Trithions enthalten.



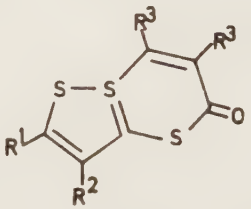
8f

189

Fast trivial erscheint es, die Verbindungen 188 allgemein mit einer 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung nach 190A bzw. 190B zu formulieren.

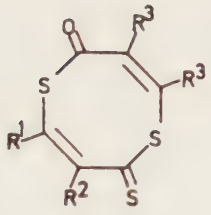


190A

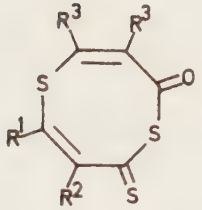


190B

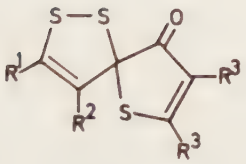
Für die noch denkbaren Achtringformeln 191A und 191B, in denen- den Massenspektren entsprechend-das Cyclopropenon ebenfalls mit zwei Schwefelatomen des Trithions verknüpft ist, kann das Fehlen der Thiocarbonylbanden in den IR-Spektren ebensowenig erklärt werden wie mit den Strukturen 188. Außerdem könnte man in den Massenspektren von 191 Peaks erwarten, die neben der Eliminierung von COS aus dem Molekülion auch die von CS_2 anzeigen, was nicht der Fall ist. Das Auftreten der Ionenpeaks von $R^3\text{-}\overset{+}{C} = S$ und (M^+-COS) in allen Massenspektren schließt wohl auch die "Spiro-Strukturen" 192A und 192B aus.



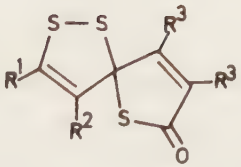
191A



191B



192A



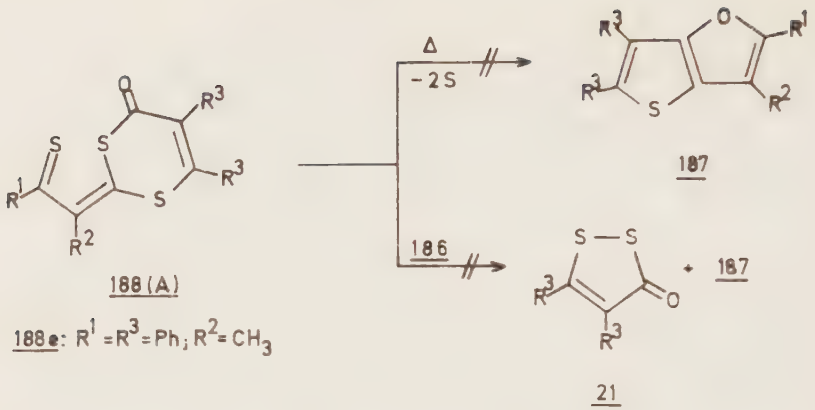
192B

III.2.3. Zur Bildungsweise der Thieno[3,2-b]thiophene 26k und 185, der Thieno[3,2-b]furane 187 und der Addukte 189

III.2.3.1. Vorschläge für Mechanismen der Thieno[3,2-b]thiophen- und Thieno[3,2-b]furanbildung

Für die Entstehung der Thieno[3,2-b]furane 169 können zunächst folgende denkbaren Bildungsweisen oder Reaktionsschritte ausgeschlossen werden:

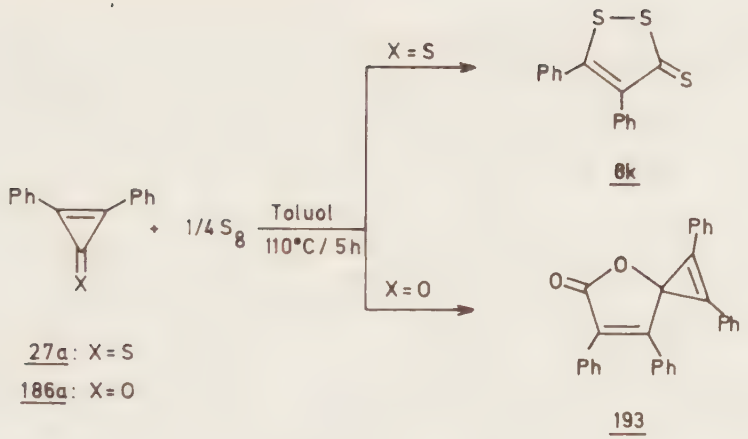
1) Die Thieno-furane 187 entstehen nicht aus den Addukten 188 durch thermische Schwefel-Eliminierung oder durch Reaktion der Addukte mit weiterem Cyclopropenon unter Bildung der 1,2-Dithiolone 21:



Das Addukt 188e wurde sowohl ohne als auch mit Diphenylcyclopropenon 186a zwei Tage lang in siedendem Benzol erhitzt (Bildungsbedingungen für 187e und 188e: eintägiges Erhitzen von 8j und 186a in siedendem Benzol). Beide Verbindungen konnten danach wieder quantitativ zurückgewonnen werden.

2) Es kann ausgeschlossen werden, daß die Trithione 8 und die Cyclopropenone 186 zunächst Primäraddukte bilden, die dann zwei Atome Schwefel ausscheiden und daß dieser Schwefel dann, wie man vermuten könnte, mit weiterem 186 die 1,2-Dithiolone 21 bildet.
So konnte gezeigt werden, daß z.B. Diphenyl-cyclopropenon 186a mit elementarem Schwefel in siedendem Toluol nicht das 1,2-Dithiolon 21k liefert. Es entstand lediglich das bekannte Dimere 193 von 186a [144].

(Diphenyl-cyclopropenthion 27a reagiert dagegen unter diesen Bedingungen mit Schwefel zum Trithion 8k. Für die spezielle Bildung der Thieno[3,2-b]thiophene 26 (aus 8 und 27) kann daher die oben diskutierte Reaktionsweise nicht ausgeschlossen werden, wobei offen bleiben muß, inwieweit Analogiegründe dagegensprechen.)



27a: X = S

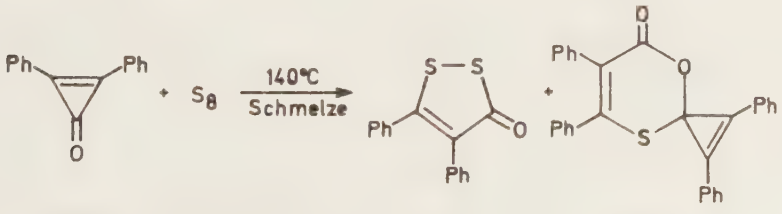
186a: X = O

8k

193

Unter schärferen Bedingungen entsteht allerdings das 1,2-Dithiolon 21k in 25-prozentiger Ausbeute (in der Schmelze von 186a und Schwefel (Molverhältnis 1:1) bei 140°C) neben einer Verbindung $C_{30}H_{20}O_2S$ (50 %), die offenbar aus zwei Molekülen 186a und einem Schwefelatom gebildet wird. Für eine Struktur 194 (vgl. Struktur 193 des Dimeren von 186a) dieser Verbindung spricht das Massenspektrum mit Peaks bei m/e = 444 (M^+; 1 %), m/e = 238 [$(Ph\text{-}CS\text{-}(Ph)C{=}C{=}O)^+$; 11 %], m/e = 210 ($((Ph)_2C{=}C{=}S^+$) und m/e = 121 ($Ph\text{-}\overset{+}{C} = S$; 7 %). Der Peak des Fragmentions $Ph\text{-}\overset{+}{C}{=}O$ (m/e = 105) hat dagegen nur eine relative Intensität von 2 %.

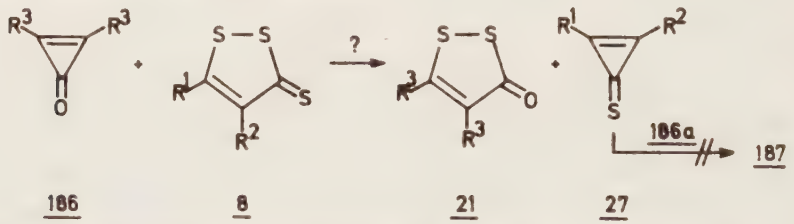
Elektronen-Spektrum [Maximum bei 301 nm (ε = 32500) und Schultern bei 291 nm (ε = 29900) und 315 nm (ε = 24700)] und IR-Spektrum von 194 ähneln stark denen von 193. Die Carbonylbande im IR-Spektrum von 194 bei 1700 cm^{-1} ist nach tieferen Frequenzen verschoben (1733 cm^{-1} bei 193).



186a 21k 194

Da Diphenylcyclopropenon 186a in Lösung mit elementarem Schwefel nicht reagiert, ist es wahrscheinlich, daß es bei der Reaktion mit 1,2-Trithionen 8 den Schwefel für die 1,2-Dithiolon-bildung indirekt - etwa durch Reaktion mit einem zunächst gebildeten Addukt aus 186a und Trithion 8, das aber nicht 188 darstellt - bezieht.

3) Es kann nämlich weiterhin die Möglichkeit ausgeschlossen werden, daß die vermutete Metathese: Cyclopropenon 186 + Trithion 8 ⟶ 1,2-Dithiolon 21 + Cyclopropenthion 27 der Bildung des Thienofurans 187 vorausgeht,



186 8 21 27

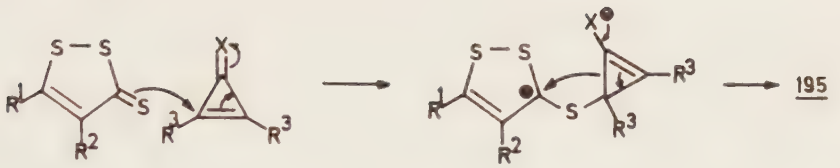
sodaß letzteres seine Entstehung der Reaktion des Thions 27 mit weiterem 186 verdanken könnte.

Wie gezeigt werden konnte, bilden z.B. 186a (R^3 = Ph) und Diphenylcyclopropenthion 27a in siedendem Xylol nicht das Thieno[3,2-b]furan 187f. Durch dünnschichtchromatographischen Vergleich der entsprechenden Reaktionslösungen wurde nachgewiesen, daß lediglich die Thermolyseprodukte von 27a und 186a entstehen.

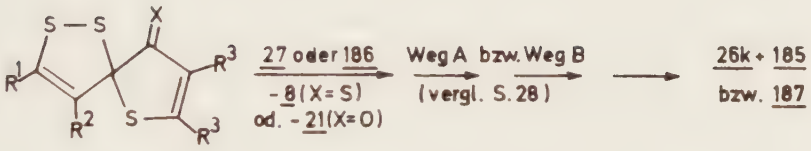
Für die Bildung der Thieno[3,2-b]furane 187 (X = O) und der Thieno[3,2-b]thiophene 26k und 185 (X = S) bleiben dann folgende Möglichkeiten offen:

Mechanismus 1:

Die Reaktionsfolge wird durch nuclephilen Angriff des Trithions 8 auf den olefinischen Cyclopropenon- bzw. Cyclopropenthion-Kohlenstoff eingeleitet. Es entstehen die Addukte 195 (X = O, S).

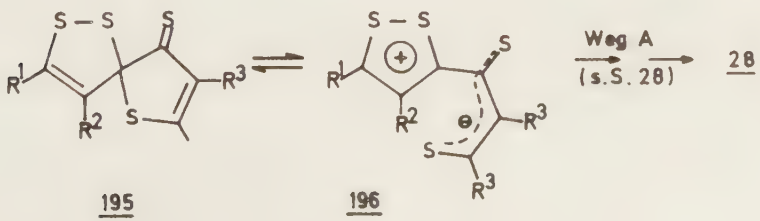


8 27: X=S
186: X=O



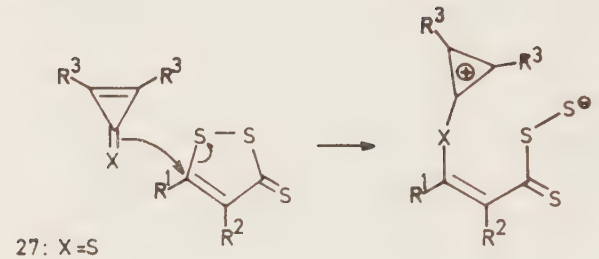
195

Die Addukte 195 entsprechen der Verbindung 38 auf S. 28. Nach dem dort besprochenen Schema kann 195 (über Weg A oder B) mit weiterem 186 oder 27 zu den Thiophthenen oder Thienofuranen abreagieren.
Weg A wird der Vorzug gegeben, da die nach Weg B entstehenden Spiroverbindungen (die 39 auf S. 28 entsprechen) zwei Möglichkeiten der Umlagerung haben und deswegen isomere Thiophthene bzw. Thienofurane (mit vertauschten Resten R^1 bzw. R^2) liefern sollten, die jedoch nicht gefunden wurden.
Für X = S ergibt sich die Möglichkeit, daß 195 über die mit letzterem im Gleichgewicht befindliche Dipolform 196 (analog dem Dipol 37 auf S. 28, Weg A) die entsprechenden Dithiine 28 bildet.



195 196

Mechanismus 2:

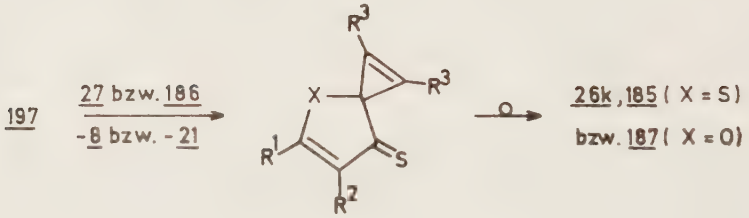


27: X=S

186: X=O

8

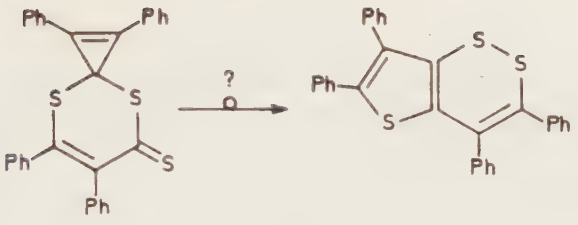
197



198

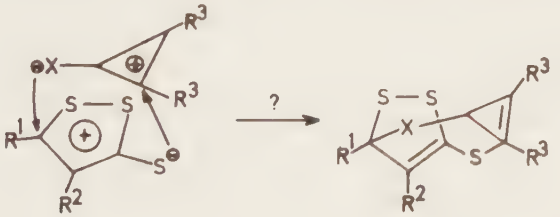
Alternativ könnte das Heteroatom des Cyclopropen-ons bzw. des -thions nucleophil am C-5 des Trithions angreifen. Das dipolare Zwischenprodukt 197 sollte mit weiterem 27 oder 186 unter Bildung von Trithion 8 oder 1,2-Dithiolon 21 zur Spiroverbindung 198 abreagieren können, welche sich zu den Thienofuranen oder Thienothiophenen umlagern müßte.

Die Entstehung des Dithiins 28a bei der Umsetzung des Diphenyltrithions 8k mit Diphenylcyclopropenthion 27a ist mit Mechanismus 2 nicht ohne weiteres zu interpretieren. Bei Abstraktion von nur einem Atom Schwefel aus 197 würde die Spiroverbindung 199 entstehen, deren Isomerisierung unter C/C-Verknüpfung zu 28a fraglich erscheint.



199 28a

Nicht auszuschließen ist, daß sich die Thienofurane 187 und die Thienothiophene auch nach unterschiedlichen Chemismen bilden. Letztere könnten beispielsweise ausschließlich über die entsprechenden 1,2-Dithiine durch Schwefel-Eliminierung entstehen. Eine den 1,2-Dithiinen entsprechende Verbindung wurde aber bei den Umsetzungen der Trithione mit den Cyclopropenonen in keinem Fall gefunden.
Die synchrone oder stufenweise Addition der Cyclopropenone und Cyclopropenthione an die Trithione - in der unten angedeuteten Weise - und Abreaktion des dadurch entstandenen Siebenringderivats 200 mit weiterem 27 bzw. 186 zu den bekannten Produkten ist unwahrscheinlich. Am Modell kann gezeigt werden, daß 200 eine sehr ungünstige Ringspannung aufweisen würde.

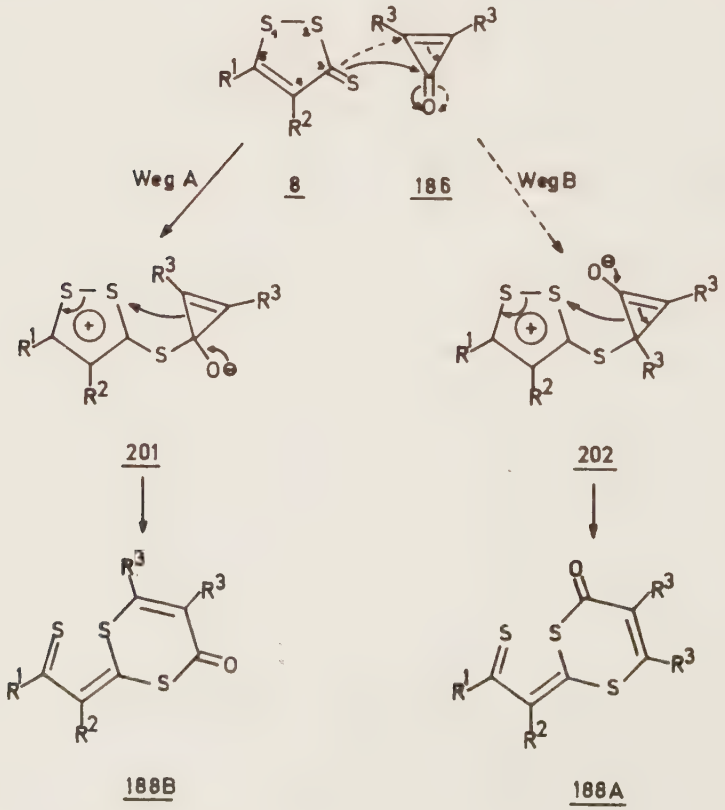


200

III.2.3.2. Bildung der Addukte 188 aus 1,2-Trithionen und Cyclopropenonen

Vorausgesetzt, die angegebene Struktur für die Addukte 188 trifft zu, so kann ihre Entstehung folgendermaßen formuliert werden:

Greift der Thiocarbonyl-Schwefel des Trithions nucleophil am Carbonylkohlenstoff des Cyclopropenons 186 an, so bildet sich – nach Öffnung des Cyclopropenringes der Addukte 201 und durch Angriff auf den cyclischen S-2 Schwefel – 188B (Weg A). 188A entsteht dagegen durch nucleophilen Angriff des Thiocarbonylschwefels auf den olefinischen Kohlenstoff des Cyclopropenons. Im Unterschied zur Thienofuranbildung (bei Mechanismus 1 auf S. 162) wird nach Öffnung des Cyclopropenringes von 202 nicht der C-3 Kohlenstoff, sondern wieder der S-2 Schwefel des Dithiolium-Ringes angegriffen (Weg B).

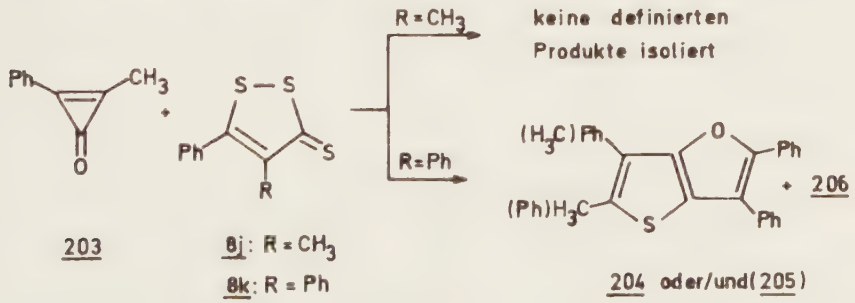


III.2.4. Reaktions-Ablauf bei Variation der Substituenten in Trithion- und Cyclopropenon-Komponenten

Die schon angedeutete starke Abhängigkeit der Reaktivität der Reaktanten und der Reaktions-Ergebnisse von der Art der Substituenten unterstreicht, daß außer den vorgeschlagenen noch andere, komplexe Chemismen möglich sind. Immer wieder bestätigt wurde dabei die Neubildung von 1,2-Dithiolonen 21 aus den eingesetzten Cyclopropenonen.

III.2.4.1. Umsetzungen von Methyl-phenyl-cyclopropenon 203 mit 4-Methyl-5-phenyl- und 4,5-Diphenyl-1,2-trithion

Bei der Umsetzung von 4-Methyl-5-phenyl-trithion 8j mit Methyl-phenyl-cyclopropenon 203 (vier Stunden in siedendem Xylol bzw. in der Schmelze) ließ sich außer dem eingesetzten Trithion 8j aus dem dünnschichtchromatographisch untersuchten Reaktionsgemisch nichts Definiertes isolieren. Dagegen konnte bei der Reaktion von 4,5-Diphenyl-1,2-trithion 8k und dem Cyclopropenon 203 in 7,6-prozentiger Ausbeute ein Thieno-furan isoliert werden, das mit den schon beschriebenen Isomeren 187d und 187e (S.153) nicht identisch ist.

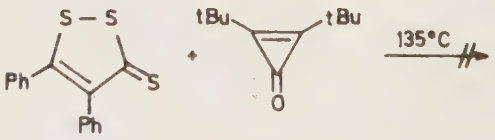


Da 203 auf zweierlei Weise eine Ringöffnung erleiden kann, sind nach den vorgeschlagenen Mechanismen die Thienofurane 204 oder/und 205 mögliche Produkte. Das Massenspektrum läßt jedoch keine Entscheidung zwischen diesen beiden bzw. einem Gemisch von 204

und 205 zu, da sowohl ein Signal m/e = 121 ($Ph-\overset{+}{C}=S$; 8 %) als auch eines m/e = 59 ($CH_3-\overset{+}{C}=S$; 17 %) zu beobachten ist (vgl. Abschnitt III.2.2.).
Ein den Addukten 188A bzw. 188B entsprechendes Produkt entsteht bei dieser Umsetzung nicht. Jedoch wurde eine violette Verbindung 206 unbekannter Struktur in 5-prozentiger Ausbeute isoliert, die nach Analyse und Massenspektrum (m/e = 682 für M^+) die Zusammensetzung $C_{40}H_{26}O\,S_5$ besitzt und somit durch Kondensation von zwei Molekülen Trithion mit einem Molekül Cyclopropenon unter Austritt von einem Molekül Schwefelwasserstoff (Einbeziehung der Methyl-Gruppe von 183?) entstanden gedacht werden kann.
Das IR-Spektrum von 206 weist keine Carbonylbande auf. Das UV-Spektrum zeigt Maxima bei 267 nm (ε = 50500) und 513 nm (ε = 20900) mit einer Schulter bei ca. 470 nm (ε = 19600).

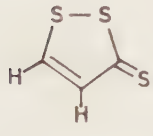
III.2.4.2. Di-tert.-butyl-cyclopropenon 207 reagiert mit Trithion 8k nicht, wenn man die Komponenten sechs Stunden in Xylol bei 100°C, dann zwanzig Stunden in der Siedehitze aufeinander einwirken läßt. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktionslösung ließ keine neuen Produkte erkennen.

Es liegt nahe, die mangelnde Reaktivität von 207 eher sterischen Effekten der tert.-Butyl-Gruppen anzulasten, als ihrem induktiven Effekt.

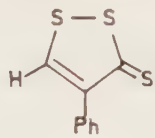


8k 207

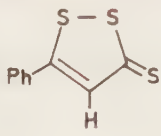
III.2.4.3. Umsetzungen von Cyclopropenonen mit in 4- oder (und) 5-Stellung unsubstituierten Trithionen



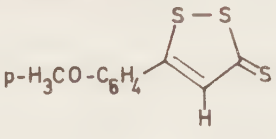
8a



8g



8h



8l

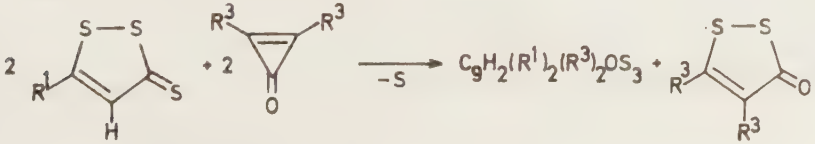
Unter anderem erhoffte ich mir,bei Entstehung von zu 188 analogen Additions-Produkten für letztere mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie brauchbare Strukturargumente beibringen zu können. Leider erfüllten sich diese Erwartungen nicht.

Die Stammverbindung 8a der Trithione liefert mit 186a in siedendem Benzol (5 Stunden) und in Methylenchlorid bei Raumtemperatur (2 Wochen) Reaktionsgemische, die laut Dünnschichtchromatographie eine große Anzahl an Produkten enthalten. Da eine Aufarbeitung wenig Erfolg versprach, wurden die Ansätze verworfen.

Ein ähnliches Ergebnis brachten die Reaktionen von 8g (R^2 = Ph) mit 186a, die auf unterschiedliche Weise durchgeführt wurden (vgl. exp. Teil).

In 4-Stellung unsubstituierte Trithione wie 8h und 8l zeigen gegenüber di-arylsubstituierten Cyclopropenonen eine besondere Reaktionsweise: Sie bilden miteinander weder die entsprechenden Thieno[3,2-b]furane 187 noch Addukte 188 (vgl. S.152-154). Vielmehr entstehen in recht befriedigenden Ausbeuten violette bzw. dunkelblaue Verbindungen 208, formal durch Reaktion von zwei Molekeln Trithion 8 mit einem Molekül Cyclopropenon 186 unter Eliminierung von drei Atomen Schwefel.

Daneben bilden sich die den eingesetzten Cyclopropenonen entsprechenden 1,2-Dithiolone 21.



8 186 208 21

In Tabelle 21 sind die isolierten Verbindungen 208 aufgeführt.

Tabelle 21

Verb. 208	R^1	R^3	Lösungsmittel	Rkt.-temp.	Rkt.-zeit	Ausbeute a)
208a	Ph	Ph	Toluol	100°C	3,5 h	56%
208b	Ph	p-CH_3O-C_6H_4	Xylol	80°C	20 h	20%
208c	p-CH_3O-C_6H_4	Ph	Xylol	80°C	15 h	46% b)
208d	p-CH_3O-C_6H_4	p-Cl-C_6H_4	Benzol	80°C	20 h	47%

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Trithion.

b) Bei dieser Umsetzung wurde eine zweite, rote Substanz 209 gefunden (Ausbeute: 24 %), die dem Massenspektrum nach ein Schwefelatom mehr besitzt als 208c.

Die Strukturen der Verbindungen 208 sowie ihre Entstehungsweise konnten noch nicht aufgeklärt werden. Es seien hier lediglich einige auf spektroskopischen Befunden beruhende Hinweise angeführt:

Die IR-Spektren mit starken Banden zwischen 1642 und 1658 cm^{-1} zeigen an, daß der ursprüngliche Cyclopropenon-Sauerstoff auch in den Substanzen 208 in Form einer Carbonylfunktion vorliegt. Auffallend in allen Spektren sind starke Drei- oder Vierfachbanden zwischen 1439 und 1504 cm^{-1}.

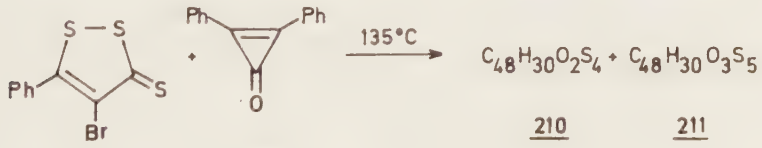
In den UV-Spektren (Chloroform) treten im längerwelligen Bereich breite Banden mit Maxima zwischen 529 und 557 nm und hohen molaren Extinktionen auf (ε = 23400-38300).

Alle Massenspektren weisen mit starken relativen Intensitäten die Peaks der Ionen $R^1\text{-}\overset{+}{C}\text{=}S$ und $R^3\text{-}\overset{+}{C}\text{=}S$ sowie die von $R^1\text{-}\overset{+}{C}\text{=}O$ und $R^3\text{-}C\equiv C\text{-}R^{3+}$ auf.

Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum von 208a kann man entnehmen, daß die ursprünglichen Trithionprotonen (in 4-Stellung) auch in 208a an olefinische Kohlenstoffatome gebunden sind.

Ersetzt man bei der in Rede stehenden Umsetzung von 8h das Diaryl durch Methyl-phenyl-cyclopropenon 203 (Toluol, 6h bei 80°C), so resultiert wieder eine bunte Palette von Produkten. Als einzige definierte Verbindung wurde daraus säulenchromatographisch die Hälfte des eingesetzten Trithions zurückgewonnen.

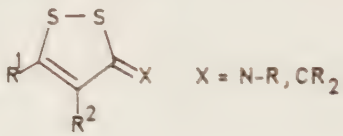
III.2.4.4. Die Umsetzung von Diphenylcyclopropenon 186a mit 4-Brom-5-phenyl-1,2-dithiol-3-thion 8m trug weder zur Aufklärung der Strukturen von 188 noch der von 208 bei, gab aber einen Hinweis auf eine unerwartete, abermals neue Reaktionsweise der 1,2-Dithiol-3-thione mit Cyclopropenonen.
Nach vierstündiger Reaktion in siedendem Xylol ließen sich nach chromatographischer Auftrennung (Kieselgelsäule, Schwefelkohlenstoff) zwei gelbe Verbindungen, die kein Brom enthalten, isolieren. Ihren Analysen nach haben sie die Zusammensetzung $C_{48}H_{30}O_2S_4$ (210) und $C_{48}H_{30}O_3S_5$ (211). Man kann sich ihr Kohlenwasserstoffgerüst deshalb aus zwei Molekülen Trithion und zwei Molekülen Cyclopropenon aufgebaut denken:



8m 186a 210 211

Die IR-Spektren von 210 und 211 besitzen keine Carbonyl-absorption und sind ähnlich bandenarm wie die der Thienofurane 187. Ebenso findet man - wie bei letzteren - in den UV-Spektren von 210 und 211 Maxima nur im relativ kurzwelligen Bereich (z.B. 187f: λ_{max} = 345 nm, ε = 25200). Die molaren Extinktionen sind jedoch etwa doppelt so groß wie die der Thienofurane 187 (210: λ_{max} = 341 nm; ε = 52100; 211: λ_{max} = 339 nm; ε = 54300)
Es ist nicht ausgeschlossen, daß in den Verbindungen 210 und 211 ähnliche (z.B. höher kondensierte) Systeme wie die Thienofurane vorliegen.

III.3. Umsetzungen von Cyclopropenonen mit 1,2-Dithiol-Verbindungen vom Typ 212

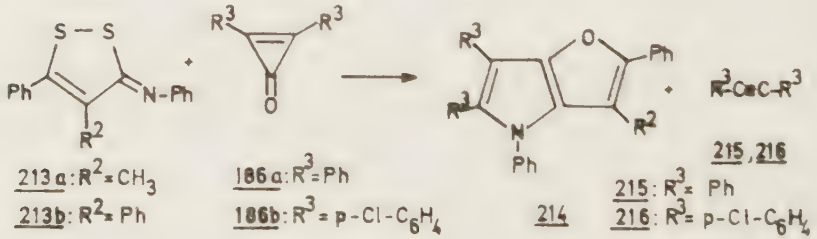


212

In einigen orientierenden Experimenten mit solchen funktionellen Derivaten von Trithionen 5, in welchen die Thiocarbonyl-Funktion durch andere zweibindige Gruppen (X) ersetzt ist, sollte geklärt werden, ob dabei X-Analoge zu den Thieno[3,2-b]furanen und entsprechende zu 188 X-analoge Additionsprodukte zugänglich sind, die noch kaum bzw. nicht bearbeitet wurden.

III.3.1. Umsetzungen von Cyclopropenonen mit N-Phenyl-1,2-dithiol-3-iminen 213

Bei den Reaktionen der Cyclopropenone 186a und 186b mit den 1,2-Dithiol-3-iminen 213a,b konnten tatsächlich die den Thieno-[3,2-b]furanen 187 entsprechenden Produkte, nämlich die Furo-[3,2-b]pyrrole 214 isoliert werden, wie aus den Massenspektren (vgl. Abschnitt III.2.2.) geschlossen werden kann.



213a: $R^2 = CH_3$
213b: R^2 = Ph

186a: R^3 = Ph
186b: R^3 = p-Cl-C_6H_4

214

215, 216

215: R^3 = Ph
216: R^3 = p-Cl-C_6H_4

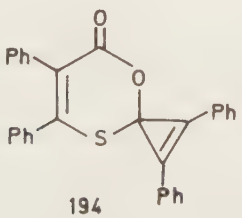
In Tabelle 22 sind die hergestellten Furo[3,2-b]pyrrole 214 zusammengestellt.

Tabelle 22

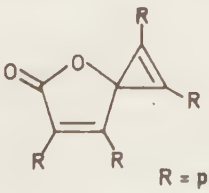
214	R^2	R^3	Lösungs-mittel	Rkt.-temp.	Rkt.-zeit	Ausbeuten a)	b)
214a	CH_3	Ph	Xylol	135°C	6 h	26%	88%
			ohne	160°C	6 h	33%	95%
214b	Ph	Ph	Xylol	135°C	24 h	2%	
			Eisessig	118°C	5 h	13%	
			ohne	160°C	2 h	25-27%	87-94%
214c	Ph	p-Cl-C_6H_4	Xylol	135°C	36 h	25%	44%

a) Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes 213.
b) Ausbeuten, bezogen auf umgesetztes 213.

Tabelle 22 zeigt, daß die Ausbeuten an 214 bei Umsetzungen mit Diphenyl-cyclopropenon 186a bedeutend besser sind, wenn ohne Lösungsmittel (Schmelze) gearbeitet wird. Die Isolierung von Tolan 215 (R^3 = Ph) bei der Reaktion von 186a mit 213b in siedendem Xylol macht klar, daß die Geschwindigkeit der Kondensations-Reaktion in diesem Solvens so langsam ist, daß die Decarbonylierung des Cyclopropenons (vermutlich auch seine Dimerisierung[144]) die Hauptreaktion darstellt.
Die erwarteten zugehörigen Dithiolone 21 (R^3 = Ph, p-Cl-C_6H_4) wurden nicht gefunden.
Bei der Umsetzung von 186a mit 213b in der Schmelze konnte auch in geringen Mengen die (S.161) erwähnte Verbindung 194 isoliert werden.



194



R = p-Cl-C_6H_4

218

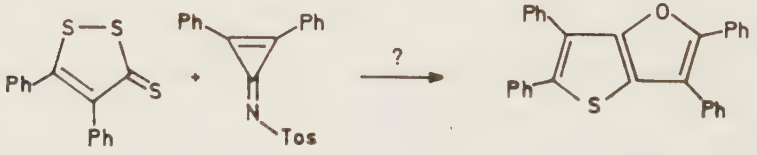
Die Reaktion von 213b mit 186b lieferte als Nebenprodukte das Acetylen 216 (R^3 = p-Cl-C_6H_4) und eine weitere, farblose Verbindung, bei der es sich dem Massenspektrum nach um ein Dimeres (218?; R = p-Cl-C_6H_4) des Cyclopropenons 186b handelt ($\nu_{C=O}$ = 1742 cm^{-1}).

Bemerkenswert träge reagiert Diphenylcyclopropenthion 27a mit dem 1,2-Dithiol-3-imin 213b in Xylol bei 100°C. Nach fünf Stunden wurden noch 72 % unverbrauchtes 213b zurückisoliert. Außerdem ließen sich noch geringe Mengen Tetraphenyl-thiophthen fassen. Letzteres könnte auf folgendem Weg entstanden sein: 27a bildet mit dem Schwefel seines Reaktionspartners das Trithion 8k und mit diesem dann 26k.

Eine Durchführung des Versuches in der Schmelze, wie er bei der Umsetzung von 213b mit dem Cyclopropenon 186a zum Erfolg führte, wäre in diesem Falle wegen der niedrigeren Zersetzungstemperatur von 27a nicht sinnvoll.

Schließlich wurde noch die Reaktion bei vertauschter N/S-Funktion in den Komponenten untersucht. Es wurde das Trithion 8k mit dem (am leichtesten zugänglichen) Cyclopropenon-imin-derivat 219, dem Diphenyl-tosylimino-cyclopropen, umzusetzen versucht.

In siedendem Toluol tritt keine Reaktion ein. Die 5-stündige Umsetzung in absolutem Tetralin bei 170°C liefert nach säulenchromatographischer Auftrennung (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) überraschenderweise das Thieno[3,2-b]furan 187f (51 %).



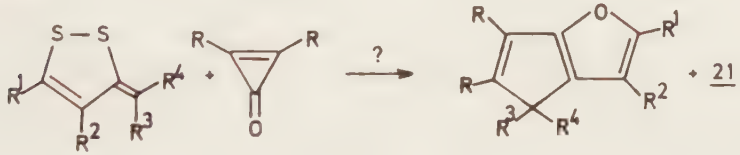
8k 219 187f

Ob 187f möglicherweise dadurch entstand, daß ein Primärprodukt aus 219 und 8k bei der Aufarbeitung (z.B. auf der Säule) hydro-

lysierte und dann zu 187f abreagierte, oder ob ein anderer Weg zu 187f eingeschlagen wurde, muß vorläufig offen bleiben.

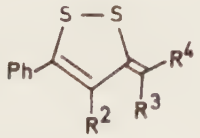
III.3.2. Umsetzungen von Cyclopropenon 186a mit 1,2-Dithiol-3-ylidenen

Es ist bekannt [145], daß 1,2-Dithiol-3-ylidene des Typs 220a 1,3-Cycloadditionen (unter Öffnung des 1,2-Dithiol-Ringes) mit Acetylendicarbonsäureestern eingehen können. Es erschien daher verlockend zu prüfen, ob derartige C-Isologe der 1,2-Trithione auch mit Cyclopropenonen reagieren. Formal-analog sollte dabei - statt des C_3-Fragments der Trithione - ein C_4-Rest übertragen werden, wobei Cyclopentadieno[1,2-b]furane 221 hätten entstehen können:



220 186 221

Als Reaktionspartner waren zunächst die 1,2-Dithiol-3-ylidene 220a-d vorgesehen:

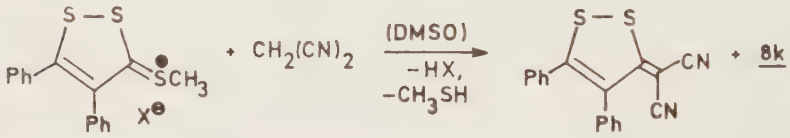


220a: R^2 = H; R^3 = H; R^4 = Ph
220b: R^2 = CH_3; R^3 = H; R^4 = Ph
220c: R^2 = Ph; R^3 = H; R^4 = Ph
220d: R^2 = Ph; R^3 = CN; R^4 = CN

Mit dem schon bekannten [145], in 4-Stellung unsubstituierten 220a (R^2 = H) schien wie bei den entsprechenden Trithionen 8 (S.169) eine spezielle Reaktionsweise möglich, weshalb auch die beiden 4,5-disubstituierten 1,2-Dithiol-3-ylidene 220b und 220d herangezogen wurden. Sie waren noch unbekannt und mußten neu synthetisiert werden.

III.3.2.1. Synthesen von 220d und 220b

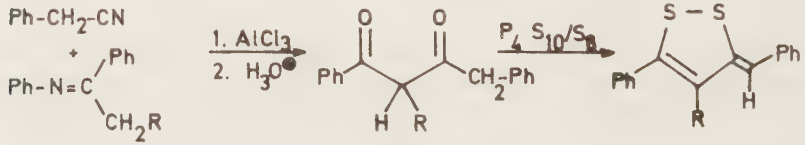
a) Die Darstellung von 220d wurde in einfacher Weise auf konventionellem Weg durch Kondensation des 3-Methylmercapto-1,2-dithiolium-salzes 60k (X = I) mit Malodinitril in Dimethylsulfoxid durchgeführt (Ausbeute 35-46 %). Als Nebenprodukt entsteht durch die hierbei unvermeidliche S-Methylspaltung von 60k das Trithion 8k (35 %).



60k 220d

b) 3H,3-Benzyliden-4-methyl-5-phenyl-1,2-dithiol (220b)

Die Synthese gelang durch direkte Schwefelung des 1,3-Diketons 222a mit einem P_4S_{10}/Schwefel-Gemisch in Pyridin/Xylol. Das noch unbekannte Ausgangs-Diketon 222a wurde durch Reaktion des Propiophenonanils 221 mit Benzylcyanid nach H. HOBERG und J. BARLUENGA MUR [146] dargestellt, da eine CLAISEN-Kondensation entsprechender Ester und Ketone keinen Erfolg versprach+).

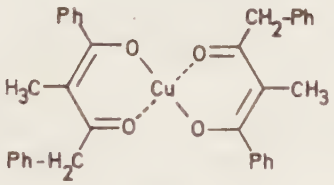


221: R=CH_3 222a: R=CH_3 220b: R=CH_3

222b: R=Ph 220c: R=Ph

+) Die Darstellung des unbekannten 1,2-Dithiol-3-ylidens 220c scheiterte schon an der Synthese des ebenfalls nicht bekannten 1,3-Diketons 222b, welches durch CLAISEN-Kondensationen in verschiedenen Variationen herzustellen versucht wurde.

222a wurde durch seinen grünen Kupferkomplex 223 charakterisiert.+)



223 +)

III.3.2.2. Die Umsetzungen von 186a mit den Verbindungen 220 führten leider nicht zu greifbaren Ergenissen im genannten Sinn:

a) 186a lieferte mit 220a in o-Dichlorbenzol bei 170°C nach 3,5 Stunden ein Gemisch an Produkten,aus dem nur das eingesetzte Cyclopropenon in kristalliner Form isoliert werden konnte.

b) 186a und 220b wurden eine Woche lang in siedendem Xylol zur Reaktion gebracht, wobei lediglich Tolan als Thermolyseprodukt von 186a in Substanz isoliert wurde. Das Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung zeigte auch kein 1,2-Dithiolon 21k an.

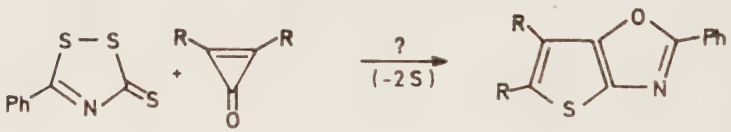
c) Nach 3-tägiger Reaktionsdauer von 186a und 220d in siedendem Xylol kristallisierten nach Abkühlung des Ansatzes 79 % des eingesetzten 220d wieder aus. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte eine größere Anzahl von Substanzen an, von denen zwei die gleichen R_F-Werte aufwiesen wie 220d und das dem Cyclopropenon 186a entsprechende 1,2-Dithiolon 21k. Da die anderen Substanzen im Vergleich dazu nur sehr schwache Flecken bildeten, wurde der Ansatz nicht weiter aufgearbeitet.

+) Die angegebene Formel soll nichts über die tatsächliche Anordnung der unsymmetrischen Liganden zueinander aussagen.

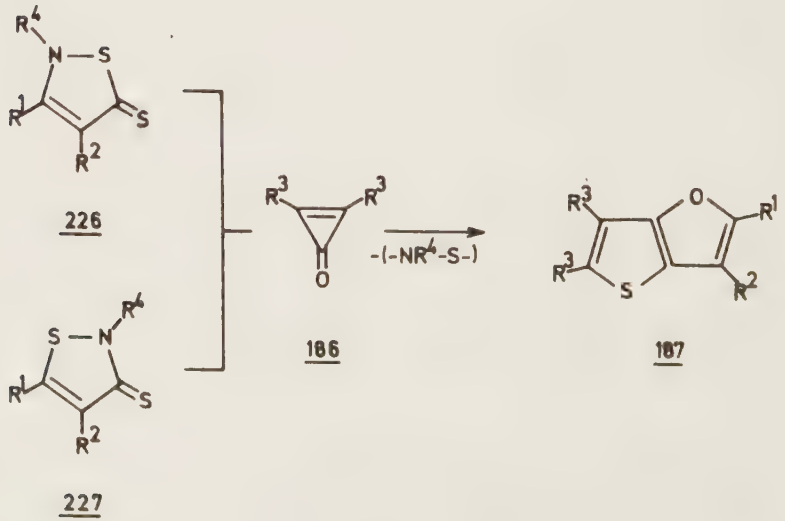
III.4. Umsetzungen von Cyclopropenonen mit 1,2,4-Dithiazol-3-thion 224 und Isothiazolin-3- bzw. 5-thionen 227 bzw. 226

Die Reaktionen versprachen gewisse Einblicke in die generelle Reaktionsweise der Cyclopropenone mit solchen heterocyclischen Thionen, die leicht die 1,2-Heteroatom-Bindung öffnen, zu geben.

Bei gleichem Schema der Ringfragment-Übertragung sollten mit 1,2,4-Dithiazol-3-thion 224 Thieno-1,3-oxazole 225 entstehen, mit den isomeren Isothiazolin-thionen 226 und 227 in beiden Fällen Thieno[3,2-b]furane 187:



224 186 225



226 227 186 187

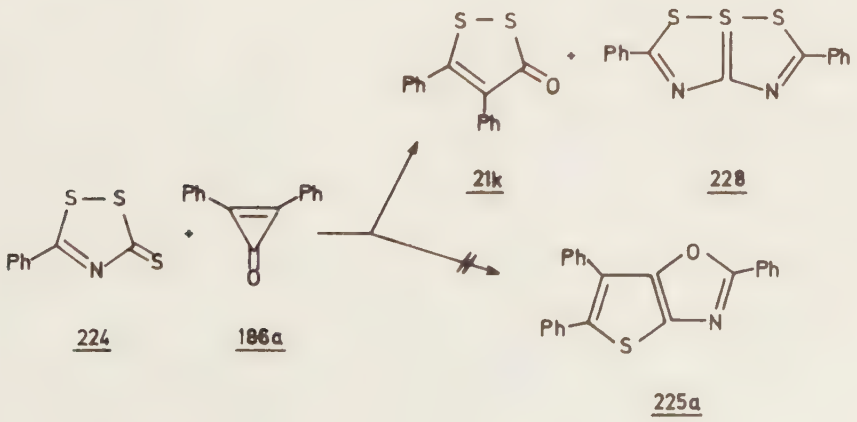
Außerdem bestand für den letzteren Fall die Möglichkeit, bei der Suche nach dem Verbleib des (durch den Substituenten R^4 markierten) stickstoff-schwefelhaltigen Fragments, genauere Anhaltspunkte für das Schicksal der Disulfid-Schwefelatome der Trithione zu erhalten.

III.4.1. Umsetzung des Cyclopropenons 186a mit 5-Phenyl-1,2,4-dithiazol-3-thion 224

Ganz allgemein zeigen 1,2,4-Dithiazol-3-thione in vielerlei Hinsicht gleiche Reaktionsweisen wie die 1,2-Trithione (z.B. bilden sie mit aktivierten Acetylenen glatt Cycloaddukte unter Öffnung des Heterorings [147, 148]).

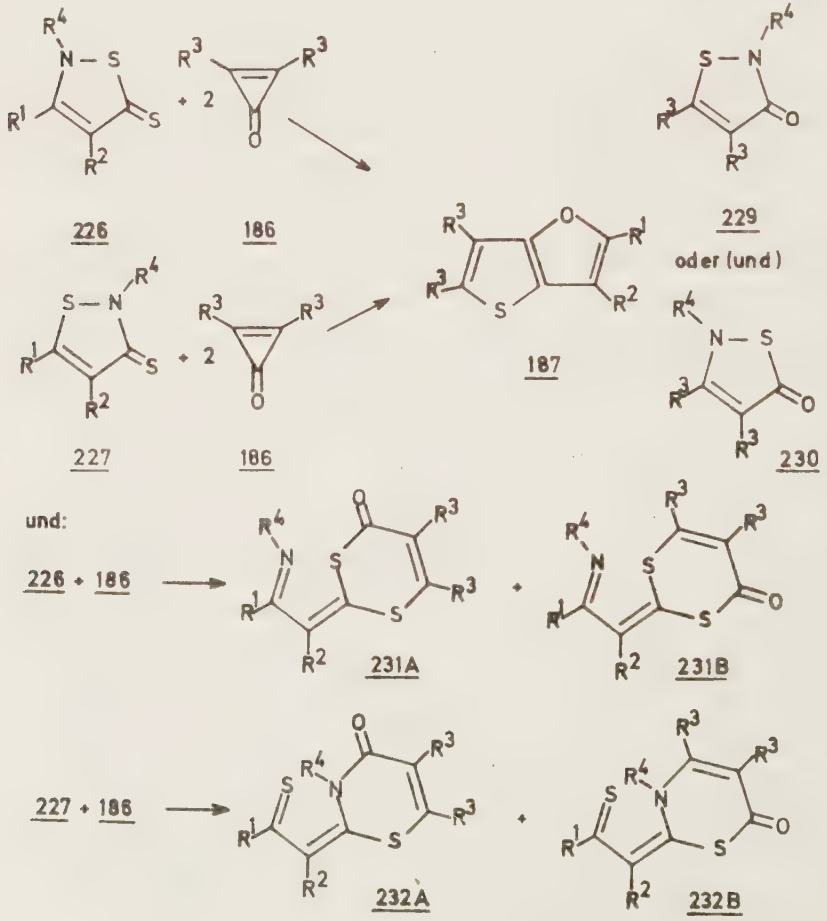
Die Reaktion zwischen Diphenylcyclopropenon 186a und 5-Phenyl-1,2,4-dithiazol-3-thion 224 läuft jedoch nicht in analoger Weise wie zwischen 1,2-Trithionen und Cyclopropenonen ab:

Läßt man die Komponenten in siedendem Xylol sechs Stunden aufeinander einwirken, so kann man 36 % des eingesetzten 186a und 47 % von 224 zurückgewinnen. Als neues Produkt entsteht das Dithiolon 21k (70 % bezogen auf umgesetztes 224a) neben 6,5 % der bekannten Verbindung 228, einem Thermolyseprodukt [149] von 224. 225a (R^3 = Ph) wurde nicht gefunden.



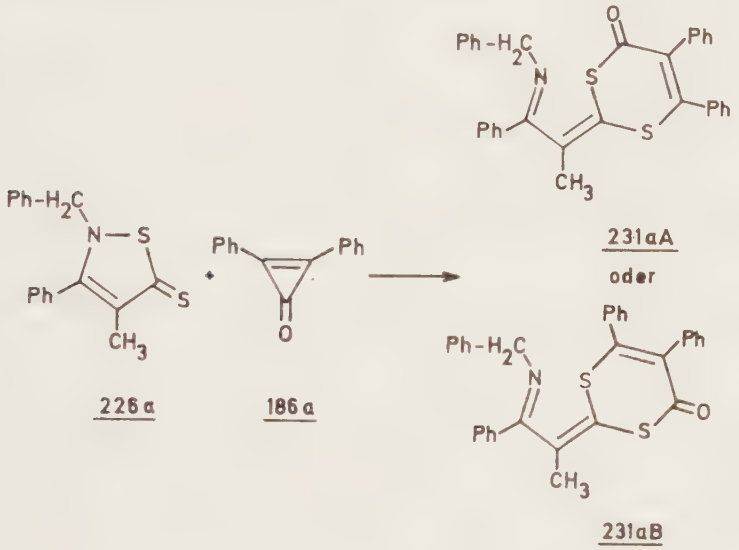
III.4.2. Umsetzungen von Cyclopropenonen mit Isothiazolinthionen

Außer den identischen Thienofuranen vom Typ 187 sollten bei analogem Chemismus an Stelle der 1,2-Dithiolone 21 (im Fall der Trithione (vgl. S.152)) die isomeren Isothiazolinone 229 bzw. 230, durch Übernahme des (-S-NR^4-)-Rests durch die Cyclopropenone, entstehen. Außerdem war auch die Bildung der 1:1-Addukte 231 bzw. 232 aus 226 bzw. 227 und den Cyclopronenonen möglich:



III.4.2.1. Diphenylcyclopropenon 186a und 2-Benzyl-4-methyl-3-phenyl-isothiazolin-5-thion 226a

186a und 226a bilden in Toluol bei 80°C nach 4,5 Stunden in 58-prozentiger Ausbeute ein gelbes Addukt 231. Seine spektroskopischen Daten sind in Übereinstimmung mit einer (den Addukten 188 aus Cyclopropenonen und Trithionen entsprechenden N-isologen) Struktur 231aA bzw. 231aB.



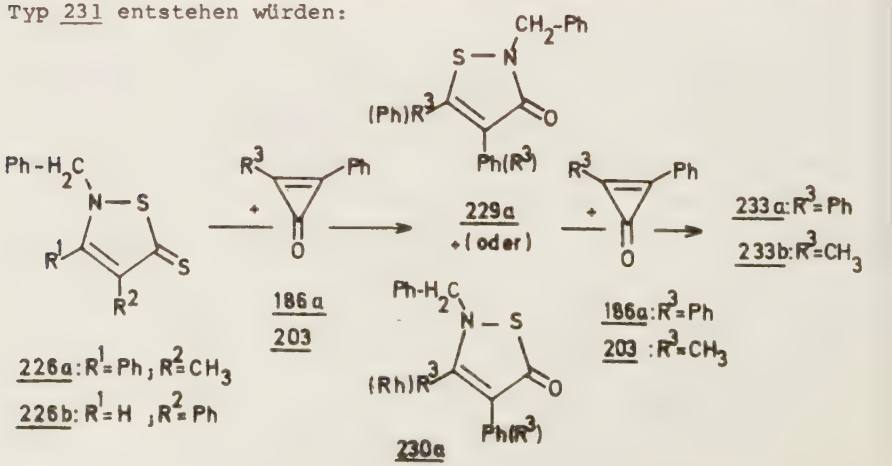
Die sehr niedrige Frequenz der Carbonyl-Absorption ($\nu_{C=O}$ = 1673 cm^{-1}) +) im IR-Spektrum suggeriert zwar eine Amidfunktion, doch wird andererseits mit dem Auftreten eines Peaks bei m/e = 443 im Massenspektrum (der die Eliminierung von COS aus dem Molekülion anzeigt) sehr wahrscheinlich, daß der Carbonylkohlenstoff nicht mit dem Stickstoff- sondern mit einem Schwefelatom ver-

+) Für 188A/B: $\nu_{C=O}$ = 1678-1689 cm^{-1}

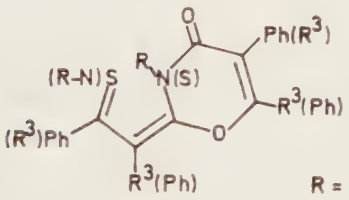
bunden ist. Die Peaks bei m/e = 210 ($(Ph)_2C = C = S)^+$, m/e = 270 (21k$^+$) und m/e = 297 (226a$^+$) sind ebenfalls gut mit den Strukturen 231aA/B vereinbar.

III.4.2.2. Umsetzung von Diphenylcyclopropenon 186a mit 2-Benzyl-4-phenyl-isothiazolin-5-thion 226b und von Methyl-phenyl-cyclopropenon 203 mit 2-Benzyl-4-methyl-3-phenyl-isothiazolin-5-thion 226a

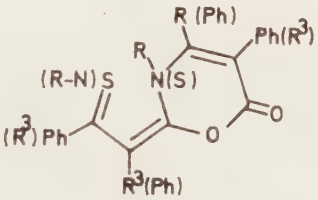
Anders als vorher, entstehen bei der Reaktion von 186a mit 226b in Methylenchlorid und von 203 mit 226a in Toluol schon bei Raumtemperatur die Produkte 233a (35 %) bzw. 233b (8 %). Ihre Struktur ist noch ungeklärt. Nach Analysen und massenspektroskopischen Molekulargewichtsbestimmungen handelt es sich in beiden Fällen um Verbindungen, die sich aus zwei Molekülen des jeweiligen Cyclopropenons und dem (-N(-CH_2Ph)-S-)-Fragment der Isothiazol-5-thione 226 zusammensetzen. Die Isothiazolin-5-thione sind danach - bei diesem neuen Reaktionstyp - lediglich die Lieferanten des N/S-Fragments.
Es liegt dann nahe, intermediär die Entstehung der isomeren Isothiazolinone 229a bzw. 230a anzunehmen. Diese müßten allerdings - im Gegensatz zu 1,2-Dithiolonen 21 (vgl. S.154) - leicht ein Cyclopropenon-Molekül addieren, wobei unter Öffnung des Ringes von 229a bzw. 230a O-Analoge 233 der Verbindungen vom Typ 231 entstehen würden:



Da das jeweilige Cyclopropenon zwei Möglichkeiten hat, sich an die Isothiazolinone 229a bzw. 230a zu addieren (zu 233A bzw. 233B), sind für 233a (R^3 = Ph) schon vier, für 233b (R^3 = CH_3) gar acht Strukturen möglich:



233A



233B

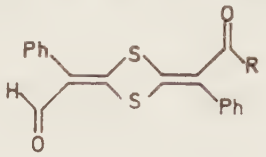
R = CH_2-Ph

a: R^3 = Ph
b: R^3 = CH_3

Leider sind die entsprechend substituierten Isothiazolinone 229a bzw. 230a nicht bekannt, um mit ihnen den zweiten Reaktionsschritt überprüfen zu können. Einschlägige weitere Experimente zur Struktur und Bildungsweise der Verbindungen 233 müssen deshalb einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Außer den Substanzen 233 wurde bei der in Rede stehenden Reaktion von 226a mit Methyl-phenyl-cyclopropenon 203 in nur 8,7-prozentiger Ausbeute ein weiteres Produkt 234 unbekannter Struktur der Bruttoformel $C_{44}H_{30}N_2O_5S_4$ isoliert, das diesmal aus zwei Molekülen des Isothiazolinthions 226a, einem Molekül 203 und zwei Molekülen Sauerstoff (!) aufgebaut zu denken ist. Sein IR-Spektrum weist keine Carbonylbande auf.
Das Isothiazolin-5-thion 226b, das in 3-Stellung unsubstituiert ist, liefert mit Diphenylcyclopropenon 186a noch ein gelbes, kristallines Produkt, das sich offensichtlich nur aus dem Kohlenstoffskelett des Thions 226b gebildet hat. Die spektroskopischen

Daten dieser Verbindung, vor allem die des Massenspektrums [150], sprechen dafür, daß es sich um das noch unbekannte Desaurin 235 handelt.



235: R=H
236: R=Ph

Ein weiterer Hinweis auf die Desaurin-Struktur von 235 ist die Tatsache, daß es sich mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löst und nach Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder ausfällt; eine Reaktion, die für die Desaurine typisch ist [64a, 64b].

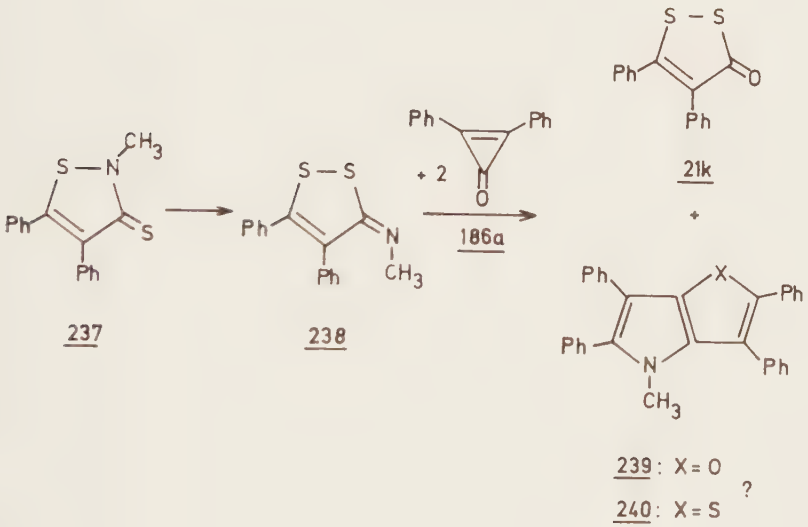
Bei einem weiteren in geringen Mengen isolierten Produkt könnte es sich dem Massenspektrum nach um Verbindung 236 handeln. Auch sie zeigt eine orange-rote Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure.
Bemerkenswerterweise wurden bei der Reaktion des Isothiazolinthions 226b mit 186a auch Spuren von 4-Phenyl-1,2-trithion 8g sowie das 1,2-Dithiolon 21k (28 %, bezogen auf den gesamten Schwefel von 226b) gefunden.

III.4.2.3. Umsetzung des Diphenylcyclopropenons 186a mit 2-Methyl-4,5-diphenyl-isothiazolin-3-thion 237

Als Hauptprodukte der vierstündigen Reaktion von 237 mit 186a in o - Dichlorbenzol bei 170°C wurden mittels Säulenchromatographie Tolan und das 1,2-Dithiolon 21k (55 %, bezogen auf umgesetztes 237) gefunden.
In einer Ausbeute von nur etwa 3,5 % wurde ein weiteres kristallines Produkt isoliert, das nur durch Schmelzpunkt und Massenspektrum charakterisiert werden konnte. Neben dem Molekülion des Furo[3,2-b]pyrrols 239 (m/e = 425, 100 %) wird noch ein Ion mit der Massenzahl m/e = 441 (5 %) angezeigt. Entweder handelt es sich dabei um das Ion des Thieno[3,2-b]pyrrols 240

oder um das eines Moleküls, das ein Sauerstoffatom mehr besitzt als 239.

21k und 239 könnten dadurch entstehen, daß 237 sich zum 1,2-Dithiol-3-imin 238 umlagert+), und dieses dann mit zwei Mol 186a abreagiert (vgl. Abschnitt III.3.1.).



+) Solche "Ring-Tautomerien" sind bei derartigen Thionen bekannt.

C

Experimenteller Teil

I. Allgemeines

Als physikalische Meßgeräte wurden verwendet:

IR-Spektrometer Modell III der Firma Leitz, Modell 125 und Modell Infracord 137 der Firma Perkin Elmer.

UV-Spektralphotometer DMR-10 und PMQ II der Firma Zeiss.

Massenspektrometer MS 902 der Firma A.E.I.

^{1}H-Kernresonanzspektrometer A 60 und EM 360 der Firma Varian.

^{13}H-Kernresonanzspektrometer XL-100-15 der Firma Varian.

(Alle Kernresonanzspektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.)

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare mit dem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert.
Für die Säulenchromatographie wurde, wenn nicht anders vermerkt, Kieselgel 0,05-0,20 mm, Aktivitätsstufe 2-3, der Firma Merck verwendet.
Für dünnschichtchromatographische Untersuchungen dienten DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254 der Firma Merck.
Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Standartvorschriften [151, 152] oder durch Säulenchromatographie (Aromaten und Ether) an basischem Aluminiumoxid der Firma Merck (Aktivitätsstufe I).

Die Identifizierung bereits bekannter bzw. in anderen Versuchsbeschreibungen behandelter Substanzen erfolgte, sofern nicht anders angegeben, durch Vergleich der IR-Spektren und Bestimmung der Mischschmelzpunkte.

II. Versuchsbeschreibungen

1,2-1',2'-Tetrathiafulvalene 3

Die Synthesen der 1,2-TTF 3 sind in den Versuchen 71-91 beschrieben.
Daten der 1,2-TTF 3:
3f' (s. Versuch 71), 3f" (73), 3h' und 3h" (96), 3j (79), 3k (80).

3H-1,2-Dithiol-3-thione 8

1) 3H-1,2-Dithiol-3-thion 8a

a) Aus Malondialdehyd-tetramethylacetal 19a

14,2 g (86,5 mmol) 19a wurden in 170 ml Pyridin (mit Kaliumhydroxid getrocknet; bei doppeltem Ansatz genügen 250 ml) gelöst und nach Zusatz von 13,8 g (0,43 g-Atom) Schwefel auf 130°C erhitzt. Zur klaren Lösung wurden unter Rühren 19,2 g (43,3 mmol) Phosphor(V)-sulfid - möglichst rasch - in Portionen von 0,5 - 1 g gegeben, wobei man die nach jedem Zusatz auftretende starke Gasentwicklung jeweils erst abklingen ließ (Gesamtdauer der Zugabe: ca. 30 min). Nach Abkühlen der dunkelbraunen Lösung auf ca. 60°C wurden 200 ml Benzol hinzugefügt, wobei sich häufig ein brauner Teer abschied. Ohne Rücksicht auf eine solche Abscheidung, wurde das Gemisch zur Entfernung des Pyridins mit 2n-HCl (ca. 500 ml) extrahiert. Anschließend wurde mehrfach mit 2n-Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt, bis der wäßrige Extrakt nahezu farblos war. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der schwarz-rote, zum Teil feste Rückstand wurde mit 100 ml Aceton ausgekocht, wobei nicht umgesetzter Schwefel größtenteils zurückblieb. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus 130 ml Tetrachlormethan umkristallisiert: 7,78 g (67 %) orangerote Spieße, Schmp. 79-81°C.

Aus der Mutterlauge der Umkristallisation konnten durch Eindampfen und SC (Kieselgel-Benzol) ein weiteres Gramm 8a aus der rasch laufenden, roten Zone isoliert werden (Schmp. 78-80°C). Gesamtausbeute: 8,78 g (76 %). Das so gewonnene Produkt ist identisch mit einem nach Lit. 11)hergestellten Präparat (vgl. Lit. 24).
Die Ausbeuten bei verschiedenen Molverhältnissen der Reaktionspartner bzw. bei Verwendung des Malondialdehyd-tetraethylacetals 19b sind in Tab. 3, S. 12 zusammengefaßt.
Wie sich herausstellte, sinken die Ausbeuten mit zunehmender Größe des Ansatzes. Dies ist vermutlich auf die verlängerten Reaktionszeiten zurückzuführen.

b) Aus ß-Ethoxy-acrolein-diethylacetal

Eingesetzt wurden 3,50 g (20,0 mmol) Acetal, 4,44 g (10,0 mmol) P_4S_{10} und 2,56 g (0,08 Grammatom) Schwefel in 40 ml Pyridin.
Durchführung: analog 1a)
Ausbeute: 0,83 g (31 %)
Ein zweiter Ansatz mit 5,0 g (28,7 mmol) Acetal, 12,75 g (28,7 mmol) P_4S_{10} und 1,84 g (0,06 Grammatom) Schwefel lieferte nur 0,97 g (25 %) 8a.
8a zersetzt sich schon bei Raumtemperatur langsam. Es ist daher möglich, daß ganz allgemein die Ausbeuten durch Arbeiten unter Schutzgas noch verbessert werden können.

2) 3H-1,2-Dithiol-3-thione 8 aus ß-Keto-carbonsäureestern

Allgemeine Arbeitsvorschrift:
200 ml Xylol werden unter kräftigem Rühren mit 0,5 Grammatom Schwefel und 0,1 mol ß-Keto-carbonsäureester zum Sieden erhitzt. Nun werden 0,05 mol P_4S_{10} in Portionen zugefügt und bis zu 2 Stunden weitererhitzt. Nach dem Abkühlen wird die tiefrote Lösung von einem schwarzbraunen Teer abdekantiert, welcher mit 50 ml Benzol ausgekocht wird. Die vereinigten

Lösungen werden nun mehrfach mit 2n-Sodalösung durchgeschüttelt bis die wäßrige Phase nahezu farblos bleibt. Anschließend wird noch einmal mit Wasser behandelt, die organische Phase am Rotationsverdampfer eingeengt und der ölige Rückstand mit Aceton ausgekocht, wodurch der Großteil des überschüssigen Schwefels kristallin zurückbleibt. Letzterer wird mit weiteren 50 ml Aceton ausgewaschen. Die vereinigten Acetonlösungen werden eingedampft, der Rückstand entweder umkristallisiert oder durch SC gereinigt.

Trithion	8b	8c	8d	8e	8h	8i	8j	8k
Reaktionsdauer [a] (h)	0,5	1	1	1	1	0,5	2,5	2

a) Einschließlich Dauer der P_4S_{10}-Zugabe

8k wurde aus Aceton umkristallisiert, 8i durch SC (Kieselgel/Benzol), die anderen Trithione durch SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) gereinigt.
Ausbeuten: vgl. Tabelle 2 auf S. 10.

3) 5-Methyl-3H-1,2-dithiol-3-thion 8b
aus Acetoacetaldehyd-1-dimethylacetal

Durchführung: analog 1a)

Das durch SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) gereinigte Rohprodukt fiel als rotbraunes Öl an. Es wurde in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, woraus es im Kühlschrank kristallisierte (17,6 %).

4) 8b aus Diketen

4,44 g (10,0 mmol) P_4S_{10} und 3,2 g (0,1 tom) Schwefel wurden in 40 ml trockenem Xylol zum Sieden erhitzt. Nun wurden langsam (ca. 0,5 h) 1,68 g (1,54 ml; 20,0 mmol) Diketen, gelöst in 10 ml Xylol, zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 10 min weitererhitzt, dann das Reaktionsgemisch gemäß 2) aufgearbeitet und das Rohprodukt durch SC (Kieselgel/Benzol) gereinigt: 49 %.

Zum Umkristallisieren eignet sich Tetrachlorkohlenstoff.

Eine Durchführung des Versuchs bei 100°C ergab eine Ausbeute von 32 %.

5) 4-Methyl-5-phenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion 8j und 4,5-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion 8k nach Lit. 16)

Für die Synthesen der beiden Trithione wurde – abweichend von der Vorschrift – Kalium-tert-butanolat als Base verwendet. Die als Zwischenprodukte entstehenden 3,3-Dimercapto-2-propen-1-one wurden vor der Schwefelung mit P_4S_{10} nicht isoliert, sondern als Rohprodukte eingesetzt.
Die Ausbeuten nehmen mit größer werdendem Ansatz ab:

eingesetztes Keton (mol)		0,5		0,056	0,112	0,25	0,50
Ausbeuten (in %) an 8, bezogen auf eingesetztes Keton	8j	45	8k	69	64-74	43	22

6) 8j und 8k nach Lit. 17)

Abweichend von Lit. 17) wurde 1 mol Olefin mit 5 Grammatom Schwefel umgesetzt. Wie sich herausstellte, verbessern sich die Ausbeuten nicht wesentlich, wenn weniger Schwefel genommen wird und die Reaktionszeiten ausgedehnt werden. Vielmehr ist (bei einer Reaktionsdauer von ca. 1,5 h) wichtig, eine Badtemperatur zwischen 240 und 260°C einzuhalten (Lit. 17: 190-210°C).
Ausbeuten: 8j: 33,5 - 85 % 8k: 40-70 %

7) 5-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion 8h nach Lit. 15)

Zur Darstellung des 1,2-Dithiolens 21h (Vorstufe von 8h) ist

es ebenfalls außerordentlich wichtig, bei einer Badtemperatur von ca. 250°C zu arbeiten.

1,2-Dithiolium-Salze 9

8) 1,2-Dithiolium-bromid 9a (X = Br)

4,0 g (29,8 mmol) 8a wurden in 100 ml Eisessig innerhalb von 2 Stunden unter Rühren und Eiskühlung mit 10,5 ml (ca. 93 mmol) ca. 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Nun wurden unter fortgesetzter Kühlung 5 ml 63-prozentiger Bromwasserstoffsäure hinzugefügt und nach 5 min Rühren 9a mit 200 ml Ether ausgefällt. Waschen mit wenig Aceton und Ether lieferte 3,2 g (59 %) rohes 9a (X = Br); aus Methanol/Ether:2,7 g (49 %) graue Kristalle, die nicht unter 300°C schmelzen.

IR (KBr): 1426 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

^{1}H-NMR ($(CD_3)_2SO$): δ = 7,15 (t, J = 5 Hz; 1 H)
8,30 (d, J = 5 Hz; 2 H)

$C_3H_3BrS_2$ (183,1) Ber. C 19,68 H 1,65 S 35,02
Gef. C 19,89 H 1,64 S 35,37

9) 3-Phenyl-1,2-dithiolium-bromid 9h (X = Br)

12,0 g (57,1 mmol) 8h wurden analog Lit. 8) zu 9h (X = HSO_4) umgesetzt. Ohne weitere Reinigung wurde letzteres in wenig schwach schwefelsaurem Wasser gelöst, filtriert und mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure im geringen Überschuß versetzt. Der sogleich ausfallende gelbe Niederschlag 12,3 g (83 %, bezogen auf 8h) wurde aus Acetonitril umkristallisiert: gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 173-176°C (Zers.).

IR (KBr): 1451 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_9H_7BrS_2$ (259,2) Ber. C 41,70 H 2,72 S 24,74
Gef. C 40,19 H 3,21 S 23,70

für $(C_9H_7BrS_2)_2 \cdot H_2O$
(536,4) Ber. C 40,30 H 3,01 S 23,91

10) 3-Phenyl-1,2-dithiolium-tetraphenylboranat 9h (X = $B(Ph)_4$)

3,50 g (12,7 mmol) 9h (X = HSO_4) [8] wurden in wenig Wasser gelöst, abfiltriert und mit einer filtrierten, gesättigten wäßrigen Lösung von 4,40 g (12,9 mmol) Kalignost versetzt und der sofort ausfallende gelborange Niederschlag mit Ethanol und Ether gewaschen: 5,65 g (89,5 %). Zur Analyse wurde in Aceton gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und mit Ethanol und Ether gewaschen: orangefarbene Nadeln, Schmelzpunkt 139-141°C.

IR (KBr): 1456 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{33}H_{27}BS_2$ (498,5) Ber. C 79,50 H 5,46 S 12,86
Gef. C 79,78 H 5,48 S 12,96

11) 4-Methyl-3-phenyl-1,2-dithiolium-hydrogensulfat 9j (X = HSO_4) und 4-Methyl-3-phenyl-1,2-dithiolium-iodid 9j (X = I)

Aus 9,00 g (40,1 mmol) 8j wurde analog Lit. 8) 9j (X = HSO_4) hergestellt. Zur vollständigen Abscheidung mußte die Reaktionslösung mit 200 ml Ether versetzt werden: 9,0 g (77 %) gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 136-139°C; ab ca. 110°C Sintern unter Rotfärbung.

IR (KBr): 1395 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

8,00 g (27,6 mmol) 9j (X = HSO_4) wurden in 200 ml schwach schwefelsaurem Wasser gelöst, filtriert und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 4,58 g (27,6 mmol) Kaliumiodid versetzt. Es fielen sofort 8,0 g (90 %) 9j (X = I) in Form von orangefarbenen Blättchen aus. Zur Analyse aus DMSO/Aceton umgefällt: orangefarbene Blättchen, Schmelzpunkt 210-211°C.

IR (KBr): 1400 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{10}H_9IS_2$ (320,2) Ber. C 37,51 H 2,83 S 20,02
Gef. C 37,74 H 2,72 S 20,11

12) 3,4-Diphenyl-1,2-dithiolium-hydrogensulfat 9k (X = HSO_4)

5,73 g (20,0 mmol) 8k, in 100 ml Benzol, wurden langsam mit soviel 40-prozentiger Peressigsäure versetzt, bis 8k vollkommen abreagiert hatte, wobei durch Eiskühlung verhindert wurde, daß die Temperatur über 30°C stieg. Es entstand eine hellgelbe Lösung, aus der sich das Salz als gelbes Öl abschied. Nach 2 Stunden wurde abdekantiert und das Öl in 50 ml Ethanol aufgenommen, wodurch sich nach kurzer Zeit hellgelbe, verfilzte Kristallnadeln bildeten. Mit 100 ml Ether wurde die Kristallisation vervollständigt: 5,4 g (77 %) fahlgelbe Nadeln (aus Methanol), die sich an der Luft gelb färben. Schmelzpunkt 81-83°C.
Das auf diese Weise erhaltene Produkt scheint 1 Mol Methanol zu enthalten (vgl. Analyse).

IR (KBr): 1389 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{16}H_{16}O_5S_3$ (384,5) Ber. C 49,98 H 4,19 S 25,02
Gef. C 50,00 H 4,19 S 25,31

13) 3,4-Diphenyl-1,2-dithiolium-bromid 9k (X = Br)

11,44 g (40,0 mmol) 8k wurden nach Lit. 8) in Aceton zu 9k (X = HSO_4) oxidiert. Die Lösung, aus der sich 9k (X = HSO_4) nicht abschied, wurde mit 6 ml 63-prozentiger Bromwasserstoffsäure versetzt. Sofort kristallisierten 10,25 g (76 %) des Bromids aus (Abzug! Wird ein Überschuß an Peressigsäure verwendet, so entsteht Bromaceton). Durch Einengen der Mutterlauge

und Versetzen mit Ether wurden noch weitere 0,8 g erhalten. Die insgesamt 11,05 g (82 %) wurden nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Aceton und Ether in möglichst wenig siedendem Chloroform gelöst, die heiße Lösung filtriert und mit der gleichen Menge Aceton versetzt. Beim Abkühlen kristallisierten zitronengelbe Nadeln, Schmelzpunkt 260-262°C, aus. 9k (X = Br) entsteht auch in Ausbeuten bis zu 96 %, wenn man Lösungen von 9k (X = HSO_4) mit Tetraethyl-ammoniumbromid oder Bromwasserstoffsäure umsetzt.

IR (KBr): 1387 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{15}H_{11}BrS_2$ (335,3) Ber. C 53,73 H 3,31 S 19,12
Gef. C 53,77 H 3,37 S 19,29

14) 3,4-Diphenyl-1,2-dithiolium-tetraphenylboranat 9k (X = $B(Ph)_4$)

Ansatz: 3,0 g (8,5 mmol) 9k (X = HSO_4)
3,0 g (8,8 mmol) Kalignost

Durchführung: Analog 10)

Das Salz fiel als orangefarbenes Pulver an, das nacheinander mit Wasser, Methanol, Benzol und Ether gewaschen wurde. Es konnte kein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristallisieren gefunden werden. Ausbeute: 4,5 g (92 %); Schmp. 150°C (Zers.)

IR (KBr): 1370 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{39}H_{31}BS_2$ (574,6) Ber. 81,52 H 5,44 S 11,16
Gef. 81,62 H 5,31 S 11,21

1,2-Dithiol-3-thionoxide 10

Synthesen und Daten der Sulfine 10: s. Versuche 138 - 144.

15) Vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von 3H-1,2-Dithiol-3-onen 21 aus 1,2-Trithionen 8 und Quecksilber (II)-acetat [25, 26]

Allgemeine Vorschrift:
40 mmol Trithion 8 und 50 mmol Quecksilber (II)-acetat werden in 400 ml Eisessig bei Raumtemp. solange gerührt, bis unter Entfärbung das gesamte Trithion in Lösung gegangen ist. (Im Fall 8b bildet sich schon bei Raumtemp. ein schwarzer Niederschlag.) Nun wird 2 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt, wobei sich der anfangs gebildete weiße Niederschlag langsam schwarz färbt. Dieser wird heiß abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Nach nochmaligem Filtrieren werden die rohen 1,2-Dithiolone entsprechend Lit. 25, 26) gereinigt.

16) 3-Chlor-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-chlorid (20k)

8,0 g (27,9 mmol) 8k wurden in 100 ml trockenem Toluol mit der äquimolaren Menge Oxalylchlorid zum Sieden erhitzt. Nach ca. 2 Stunden wurde nochmal 1/4 Äquivalent Oxalylchlorid hinzugefügt und noch eine weitere Stunde erhitzt. Der aus der dunkelbraunen Reaktionslösung ausgefallene Niederschlag wurde nach dem Abkühlen (unter Ausschluß von Feuchtigkeit) im Abzug abgesaugt und nacheinander mit trockenem Benzol (bis die Waschlösung farblos blieb) und Ether gewaschen. Das so erhaltene hellgelbe Pulver (87-96 %) war für alle durchgeführten Versuche genügend rein.
Ein analysenreines Produkt ließ sich durch Lösen in wenig $CHCl_3$, Ausfällen mit Benzol und Waschen mit Ether erhalten: hellgelbes, manchmal grünstichiges Pulver, Schmp. 254-257°C (Zers.).

IR (KBr): 1385 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{15}H_{10}Cl_2S_2$ (325,3) Ber. C 55,39 H 3,10 S 19,71
Gef. C 55,64 H 3,10 S 19,68

Thieno[3,2-b]thiophene 26

Im Folgenden sind die Versuche, welche Synthesen,Bildungsweisen und spektroskopische Befunde der Verbindungen 26 betreffen, zusammenfassend aufgeführt:
Thiophthene 26 durch:Deprotonierung von 9k: s. Versuch 21)
Thermolyse der Salze 62: s. Versuche 37-40)
Entschwefelung der Trithione 8: s. Versuche 45-48) und 50-53)
Schwefelung der Desaurine 6: s. Versuche 54) und 56)
Thermolyse von 75k: s. Versuch 59)
Thermolyse der 1,2-TTF 3: s. Versuche 97) und 128-130)
Thermolyse des Bisthiets 137: s. Versuch 137)
Umsetzungen von Trithionen 8 mit Cyclopropenthion 27a:
s. Versuche 174-178)

Spektroskopische und analytische Daten für 26d (s. Versuch 50), 26f (37), 26h (54b), 26j (45), 26k (56a).

Deprotonierung von 1,2-Dithiolium-Salzen 9 mit tertiären Basen: 1,2-Trithione 8

17) Umsetzung von 9h (X = HSO_4) mit Triethylamin

1,40 g (5,1 mmol) 9h (X = HSO_4) wurden bei Raumtemperatur in 50 ml absol. THF mit 0,52 g (5,1 mmol) Triethylamin versetzt. Während des Zutropfens der Base färbte sich das Reaktionsgemisch rot. Nach beendeter Zugabe wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Benzol und Ether extrahiert, wobei ungelöstes Triethylammonium-hydrogensulfat zurückblieb. Die vereinigten Auszüge wurden nach Einengen der SC (Kieselgel/Benzol) unterworfen. Aus der längsten (orangefarbenen) Zone wurden 0,30 g (56 %) 8h erhalten. Aus anderen Zonen konnten keine definierten Produkte isoliert werden.

18) Umsetzung von 9h (X = $B(Ph)_4$) mit "Hünig-Base"

a) Ansatz: 4,98 g (10,0 mmol) 9h (X = $B(Ph)_4$)
1,35 g (10,5 mmol) "Hünig-Base"

Durchführung: In 100 ml absol. THF bei Raumtemperatur analog 17); Ausbeute: 0,25 g (24 %) 8h.

b) 2,60 g (5,2 mmol) 9h (X = $B(Ph)_4$) wurden in 150 ml absol. THF suspendiert, auf -55°C abgekühlt und tropfenweise mit 1,35 g (10,5 mmol) "Hünig-Base" versetzt. Da keine Reaktion zu erkennen war, wurde langsam erwärmt, bis bei ca. -40°C das Salz unter Rotfärbung in Lösung ging. Nach weiterem langsamen Aufwärmen auf Raumtemp. wurde der Ansatz analog 17) aufgearbeitet: 0,41 g (75 %) 8h.

19) Umsetzungen von 9k mit "Hünig-Base":

a) In eine Lösung von 1,30 g (10,1 mmol) "Hünig-Base" in 50 ml absol. THF wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 1,75 g (5,0 mmol) 9k (X = HSO_4) eingetragen. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine halbe Stunde weitergerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, die Benzollösung mit schwach schwefelsaurem Wasser extrahiert und säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) aufgearbeitet: 0,27 g (40 %) an 8k aus der längsten (orangen) Zone.

b) Ansatz: 3,50 g (6,1 mmol) 9k (X = $B(Ph)_4$)
1,60 g (12,4 mmol) "Hünig-Base"

Durchführung: Die Base wurde in 50 ml absol. THF vorgelegt, und das Salz wie bei 19a) eingetragen. Aufarbeitung analog 17). Ausbeute: 0,23 g (26 %) 8k.

c) Eine Suspension von 1,00 g (1,74 mmol) 9k (X = $B(Ph)_4$) in 50 ml Schwefelwasserstoff wurde auf -65°C abgekühlt und mit 0,75 g (5,8 mmol) "Hünig-Base" versetzt. Da keine Reaktion eintrat, wurde langsam erwärmt. Erst bei ca. 0°C reagierten die Komponenten langsam miteinander. Nach 3-stündigem Rühren bei dieser Temperatur und 15-stündigem Stehen bei Raumtemp.

wurde das ausgefallene Ammoniumsalz abgesaugt, die Mutterlauge nach Einengen an Kieselgel/Benzol säulenchromatographiert: 0,15 g (0,52 mmol, 60 %) 8k.

d) 3,35 g (10,0 mmol) 9k (X = Br) wurden in Portionen zu einer Lösung von 1,29 g (10,0 mmol) "Hünig-Base" in 40 ml absol. Methylenchlorid gegeben. Nach einstündigem Rühren wurde mit je 50 ml 2n-HCl und Wasser durchgeschüttelt und nach Einengen der Methylenchlorid-Phase an Kieselgel/Benzol säulenchromatographiert: 1,37 g (96 %) 8k.

20) Umsetzung von 9k (X = $B(Ph)_4$) mit "Hünig-Base" in Gegenwart von Schwefel

1,00 g (1,74 mmol) 9k (X = $B(Ph)_4$) wurden in einer Lösung von 3,0 g (93,6 mg-Atom) Schwefel in 25 ml Schwefelkohlenstoff suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit überschüssiger "Hünig-Base" versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde das ausgefallene Ammoniumsalz abfiltriert und mit Benzol und Ether ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit 100 ml Methanol versetzt, wobei der Großteil des überschüssigen Schwefels auskristallisierte. Nach Abtrennen desselben und Einengen der Mutterlauge wurde säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) aufgearbeitet: 0,36 g (1,26 mmol, 72 %) 8k.

21) Umsetzungen von 9k (X = Br) mit "Hünig-Base": Trithion 8k, 2,3,5,6-Tetraphenylthieno[3,2-b]thiophen 26k, 3,4,6,7-Tetraphenylthieno[3,2-c]-1,2-dithiin 28a und 3,3'-Dithiobis[(2,3-diphenyl-1-oxo)-2-propylen] 41

a) 1,01 g (3,0 mmol) 9k (X = Br) in 20 ml absol. Acetonitril wurden unter Rühren tropfenweise mit 0,39 g (3,0 mmol) "Hünig-Base" versetzt. Die rotbraune Lösung wurde kurz zum Sieden erhitzt, danach das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Nachdem 0,60 g (95 %) an Hydrogenbromid der "Hünig-Base" abgetrennt worden waren, wurde eingedampft und durch SC (Kieselgel/Benzol) aufgearbeitet:

1. Zone:
90 mg rotes Öl. Durch Behandeln mit 1 ml Aceton: 20 mg (5 %) 28a. Das Produkt ist identisch (IR-Spektrum, Schmelzverhalten, R_F-Wert) mit dem in Versuch 174) erhaltenen. Reinigung, phys. Daten und Analysenwerte s. dort.
2. Zone:
360 mg (84 %) Trithion 8k
Nachdem die 2. Zone eluiert worden war, wurde das Lösungsmittel weitgehend aus der Säule entfernt,und die einzelnen, noch lösungsmittelfeuchten Zonen wurden aus der Säule herausgeklopft und jeweils mit Aceton eluiert.
3., 4. und 5. Zone:
90, 30 und 40 mg gelbe Öle.
6. Zone:
90 mg gelbes Öl, aus dem nach Behandeln mit wenig Aceton 10 mg (1 %) 41 kristallisierten (Daten und Analyse s. Versuch 22)).
7. und 8. Zone:
30 und 50 mg gelbe Öle.
Die Zonen 3-5 und 7-8 erwiesen sich dünnschichtchromatographisch als uneinheitlich. Aus ihnen konnte kein definiertes Produkt erhalten werden.

b) 3,35 g (10,0 mmol) 9k (X=Br) wurden in 100 ml absol. THF suspendiert. Nun wurde unter Rühren Stickstoff durch die Suspension geleitet und unter Eiskühlung tropfenweise mit 1,29 g (10,0 mmol) "Hünig-Base" versetzt. Nach 3-stündigem Rühren und 15-stündigem Stehen wurde mit stark verdünnter Salzsäure (100 ml Wasser + 10 ml 2n HCl) versetzt und hierauf mit je 50 ml Benzol und Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden eingeengt und wie bei Versuch 21a) chromatographiert:
1. Zone:
0,60 g rotes Öl; daraus durch Versetzen mit Benzol 150 mg (13 %) 28a. Bei Umkristallisierungsversuchen entstand daraus 26k.
2. Zone:
orangerot: 1,05 g (73 %) Trithion 8k.

c) Ansatz: 1,75 g (5,2 mmol) 9k (X=Br)
0,67 g (5,2 mmol) "Hünig-Base"

Durchführung: Die Base wurde in 50 ml absol. THF vorgelegt und die Lösung mit Stickstoff durchgespült. Dann wurde das Dithioliumsalz portionsweise eingetragen und bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Nach dem Absaugen von 0,80 g (76 %) Hydrogenbromid der "Hünig-Base" wurde wie bei Versuch 21a) chromatographiert: Ausbeute: 200 mg (16 %) 28a, 580 mg (77 %) 8k, wenige mg 41.

22) Oxidation von ß-Mercapto-α-phenyl-zimtaldehyd 40 mit Iod: Disulfid 41

Zu 0,24 g (1,00 mmol) 40 [153], gelöst in 10 ml Methylenchlorid, wurde unter Eiskühlung eine methanolische Lösung von 0,13 g (1,0 mg-Atom) Iod zugetropft. Die braune Lösung wurde mit verdünnter Natriumhydrogensulfitlösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen der Methylenchlorid-Lösung über Natriumsulfat wurde eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert:
70 mg (29 %) hellgelbe Nadeln, Schmp. 193-196°C.
IR (KBr): 1669 cm^{-1} (C=O)

MS (70 eV): m/e = 270 (4 %, $21k^+$), 240 (55 %, $M^+/2 + H$), 239 (100 %, $M^+/2$), 178 (62 %, Tolan), 121 (12 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$), 44 (7 %, CS^+), M^+ fehlt.

$C_{30}H_{22}O_2S_2$ (478,6) Ber. C 75,28 H 4,63 S 13,40
Gef. C 75,72 H 4,84 S 13,25

23) Umsetzung von 9k (X=ClO_4) mit Morpholino-cyclohexen 44: [154] 7-Morpholino-4,5-diphenyl-2,6-dithiatricyclo[5.4.0.$0^{3,8}$]undec-4-en 54

2,45 g (6,9 mmol) 9k (X=ClO_4) wurden in Methylenchlorid gelöst und zu einer Lösung von 4,00 g (23,9 mmol) 44 in 20 ml Methylenchlorid getropft. Nach einer halben Stunde Rühren wurde die gelbe Lösung mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand ließ sich aus Aceton umkristallisieren. Insgesamt wurden nach Aufarbeiten,

auch der Mutterlauge, 1,65 g (57 %) farblose Säulen erhalten; Schmp. 202-202,5°C.

IR (KBr): 2980, 2960, 2855, 2840 (CH), 1595 (C=C), 1445, 1275, 1143, 1120, 1020 cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lg ε) = 314 nm (4,0)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,0 - 2,5 (m; 7H), 2,5-4,1 (m; 8H, Morpholin-H), 4,18 (s, 2H, benachbart zu den S-Atomen), 6,9-7,3 (m, 10H, Aromaten-H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) (^{1}H-off-resonance): δ = 16,53 (t), 25,77 (t), 27,87 (t), 46,00 (d), 47,35 (t), 47,89 (t), 51,96 (d), 60,48 (d), 66,42 (t), 66,79 (t), 86,05 (s) (aliphatische C)
125,78; 127,10; 127,73; 128,20; 129,37 (Aromaten-C, z.T. überlagert), 135,52 (s), 135,94 (s), 138,62 (s), 140,57 (s) (quartäre aromatische und olefinische C)

MS (70 eV): m/e = 421 (23 %, M^+), 255 (100 %, 9k), 121 (5 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{25}H_{27}N\,OS_2$ (421,6) Ber. C 71,22 H 6,46 N 3,32 S 15,21
Gef. C 70,98 H 6,33 N 3,11 S 15,55

24) Versuch einer sauren Hydrolyse von 54

0,10 g (0,24 mmol) 54 wurden in einem 1:1-Gemisch aus Ethanol und 2n HCl (20 ml) 1,5 Stunden bei 80°C gerührt. Danach wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert: 70 mg (70 %) 54. Die Mutterlauge wurde eingedampft. Nach Anreiben mit Ether kristallisierte der ölige Rückstand durch. Nach IR-Spektrum und DC bestand er zum größten Teil aus 54. 57 war dünnschichtchromatographisch nicht nachzuweisen.

25) Umsetzung von 54 mit Brom: Verbindung 55

Zu einer Lösung von 0,42 g (1,00 mmol) 55 in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde eine Lösung von 0,16 g (1,00 mmol) Brom in 10 ml des gleichen Lösungsmittels getropft. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet: 0,58 g (100 %) gelbes Pulver, das sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt: Schmelzp. 135°C (Zers.).

IR (KBr): 1680, 1445, 1290, 1098 cm^{-1}

$C_{25}H_{27}Br_2NOS_2$ (581,43) Ber. C 51,64 H 4,68 N 2,41 S 11,03
Gef. C 51,60 H 5,38 N 3,38 S 10,26

26) Hydrolyse von 55: unbekannte Verbindung 56 (möglicherweise 3-(2-Cyclohexanonyl)-4,5-diphenyl-1,2-dithiol 58?)

0,50 g (0,86 mmol) 55 wurden auf dem Wasserbad in 30 ml Wasser erwärmt, wobei 55 in Lösung ging. Nach kurzer Zeit trübte sich die Lösung unter Schäumen. Nach 20 min wurde mit 2n-NaOH neutralisiert und der farblose Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert: 0,19 g (63 %) farblose Kristalle, Schmp. 199-200,5°C.

IR (KBr): 1745 cm^{-1} (C=O)

MS (70 eV): m/e = 352 (73 %, M^+), 319 (37 %, M^+-SH), 255 (100 %, 9k), 121 (48 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$)

$C_{21}H_{20}OS_2$ (352,5) Ber. C 71,55 H 5,72 S 18,19
Gef. C 72,05 H 5,46 S 18,37

27) Thermische Umwandlung von 56 in 3-(Cyclohexanon-2-yliden)-4,5-diphenyl-3H-1,2-dithiol 57

100 mg (0,28 mmol) 56 wurden eine Stunde in 10 ml absol.

siedendem Tetralin erhitzt, danach die gelbe Lösung i. Vak. eingeengt und der Rückstand durch SC (Kieselgel-Benzol) aufgetrennt. Aus der längsten, orange-farbenen Zone wurden 43 mg (43 %) 57 erhalten. Identisch mit dem Produkt aus Versuch 28).

28) Kondensation von 9k ($X=HSO_4$) mit Cyclohexanon nach Lit. 45) zu Verbindung 57

1,26 g (3,6 mmol) 9k ($X=HSO_4$) und 2,00 g (20,4 mmol) Cyclohexanon wurden in 25 ml Eisessig gelöst und nach Versetzen mit 0,35 ml Pyridin eine halbe Stunde rückfließend erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand der SC (Kieselgel/Benzol) unterworfen. Mit der längsten, orangefarbenen Zone: 0,47 g (38 %) orange Kristalle, Schmp. 177,5-179°C (Ethanol/Methylenchlorid).

IR (KBr): 1358 cm^{-1} (s)

UV ($CHCl_3$): λ_{max} (lg ε) = ca. 285 (3,8) Schulter, 443 nm (4,0)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,2-2,1 (m; 6H), 2,4-2,7 (t; 2H), 6,9-7,3 (m; 10H, Aromaten-H)

MS (70 eV): m/e = 350 (100 %, M^+), 333 (43 %, M^+-OH), 121 (28 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$)

$C_{21}H_{18}OS_2$ (350,5) Ber. C 71,96 H 5,18 S 18,30
Gef. C 72,20 H 5,15 S 18,50

29) 3H-1,2-Benzo-dithiol-3-on-tosylhydrazon 61f

3,26 g (10,0 mmol) 60f ($X=I$) [14] und 3,80 g (20,4 mmol) p-Tosylhydrazid wurden in 25 ml siedendem Ethanol solange erhitzt, bis der Geruch von Methylmercaptan (nach ca. 2 Stunden) schwächer wurde. Während das rote 60f in Lösung ging, fiel das gelbe 61f aus. Es wurde nach dem Abkühlen aus Chloroform umkristallisiert: 2,80-3,00 g (83-89 %) schwefel-

gelbe Kristalle, Schmp. 188-190°C (Zers.).

IR (KBr): 3160 (s) (NH), 1580 (s) (C=N), 1340 (s), 1165 cm^{-1} (s) (S=O)

$C_{14}H_{12}N_2O_2S_3$: (336,5) Ber. C 49,98 H 3,60 N 8,33 S 28,59
Gef. C 50,01 H 3,63 N 8,17 S 28,83

30) 5-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-on-tosylhydrazon 61h

13,9 g (39,5 mmol) 60h (X=I) [49] und 15,0 g (80,5 mmol) p-Tosylhydrazid wurden analog in 150 ml Ethanol 4 Stunden zur Reaktion gebracht, wobei 60h langsam in Lösung ging. Nach Erkalten wurde von wenig ausgefallenem Azin 63h abfiltriert und in 200 ml Wasser gegossen. Der gelbe Niederschlag (fällt 61h als Öl aus, so muß es mit Ether extrahiert werden) wurde getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert: 5,8 g (41 %) olivgelbe Blättchen, Schmp. 161,5-164°C (Zers.).

IR (KBr): 3150 (m) (N-H), 1570 (s) (C=N), 1330 (m), 1165 cm^{-1} (s) (S=O)

$C_{16}H_{14}N_2O_2S_3$ (362,5) Ber. C 53,01 H 3,89 N 7,73 S 26,54
Gef. C 52,82 H 3,91 N 8,78 S 26,56

31) 4,5-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-on-tosylhydrazon 61k

9,4 g (21,9 mmol) 60k (X=I) [49] wurden in 150 ml Methanol 5 Stunden rückfließend erhitzt. Nach Erkalten wurde abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert: 6,7 g (70 %) gelbe Nadeln, Schmp. 209-211°C (Zers. unter Rotfärbung und Gasen). (Bei 17-stündigem Erhitzen betrug die Ausbeute 89%).

IR (KBr): 3130 (m) (N-H), 1550 (s) (C=N), 1340 (s), 1165 cm^{-1} (s) (S=O)

$C_{22}H_{18}N_2O_2S_3$ (438,6) Ber. C 60,25 H 4,14 N 6,39 S 21,93
Gef. C 60,47 H 4,21 N 7,19 S 21,54

Alkali-Salze 62 der Tosylhydrazone 61

32) 3H-1,2-Benzodithiol-3-on-tosylhydrazid-natrium 62f (Me=Na)

Aus 0,10 g (4,3 mg-Atom) Natrium wurde eine konzentrierte Natriummethanolat-Lösung hergestellt und unter Rühren zu einer Suspension von 1,40 g (4,2 mmol) 61f in 50 ml Ether getropft. Nach einer Stunde wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen: 1,49 g (100 %) gelbes, hygroskopisches Pulver, Schmp. ca. 175°C (Zers. unter Gasentwicklung).

IR (KBr): 1230 (s), 1128 (s) (S=O), 1088 (s), 1038 cm^{-1} (s)

Den Analysenwerten nach enthält die Substanz 1 Mol Wasser und 1 Mol Methanol.

$C_{14}H_{11}N_2NaO_2S_3$ (358,4) Ber. C 46,91 H 3,09 N 7,82
Gef. C 44,67 H 4,13 N 6,98

$C_{14}H_{11}N_2NaO_2S_3 \times CH_3OH \times H_2O$ (408,5)
Ber. C 44,10 H 4,19 N 6,86

33) 5-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-on-tosylhydrazid-natrium 62h (Me=Na)

0,15 g (6,5 mg-Atom) Natrium wurden in Methanol gelöst, überschüssiges Methanol wurde i. Vak. abgezogen und das Natriummethanolat in eine konzentrierte Lösung von 1,81 g (5,0 mmol) 61h in THF eingetragen. Das ausgefallene Salz wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert: 1,5 g (78 %) orangegelbe Nadeln, Schmp. ca. 210°C (Zers. unter Rotfärbung).

IR (KBr): 1240 (s), 1130 (s), 1085 (s), 1040 cm^{-1} (s)

$C_{16}H_{13}N_2NaO_2S_3$ (384,4) Ber. C 49,99 H 3,41 N 7,29
Gef. C 50,52 H 3,52 N 7,83

34) 5-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-on-tosylhydrazid-lithium 62h (Me=Li)

0,38 g (55 mg-Atom) Lithium wurden in soviel Methanol gelöst, daß eine klare Lösung entstand, welche unter Rühren zu 18,12 g (50 mmol) 61h in 200 ml trockenem Ether gegossen wurde. Das Hydrazon löste sich auf,und nach kurzer Zeit schied sich das hygroskopische,gelbe Lithium-Salz ab. Es wurde unter Stickstoff abgesaugt und in 400 ml siedendem Essigester mit soviel Methanol versetzt, bis es vollkommen gelöst war. Nun wurde eingedampft, bis eine Trübung auftrat. Das nach Erkalten auskristallisierte Salz wurde,wieder unter Feuchtigkeitsausschluß,abgesaugt und mit Ether gewaschen: 18,0 g (98 %) gelbe, verfilzte Nädelchen, Zers. 170-190°C (unter Braunfärbung). (Beim Erhitzen im Reagenzglas verfärbte sich das Salz zwischen 170 und 190°C braun, bei 201°C reagierte es unter Ausstoßen eines roten Dampfes.)

IR (KBr): 1240 (s), 1130 (s), 1085 (s), 1040 cm^{-1} (s)

$C_{16}H_{13}LiN_2O_2S_3$ (368,4) Ber. C 52,16 H 3,56 N 7,61 S 26,11
Gef. C 51,49 H 3,77 N 7,45 S 25,60

35) 4,5-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-on-tosylhydrazid-lithium 62k (Me=Li) und Di(4,5-diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-on)-azin 63k

Ansatz: 8,80 g (20,1 mmol) 61k
0,14 g (20,2 mg-Atom) Lithium

Durchführung: analog 34) in 200 ml Ether.
Ausbeute: 7,2 g (81 %) 62k (Me=Li) als gelbe, verfilzte Nädelchen, Zers. ab ca. 150°C.

IR (KBr): 1443, 1240, 1130, 1085, 1035 cm^{-1}

Das Salz ist hygroskopisch. Ein länger gelagertes Präparat hatte folgende Zusammensetzung:

$C_{22}H_{17}LiN_2O_2S_3 \times 4H_2O$ (516,6) Ber. C 51,30 H 4,48 N 5,32 S 18,61
Gef. C 51,15 H 4,88 N 5,42 S 18,62

Beim Versuch 62k (Me=Li) aus Essigester umzulösen, kristallisierte 63k aus. Es wurde mit Methanol gewaschen und aus Benzol umkristallisiert: orangefarbene Nädelchen, Schmelzpunkt 279-282°C.

IR (KBr): 1543 cm^{-1} (s), (C=N)

$C_{30}H_{20}N_2S_4$ (536,7) Ber. C 67,13 H 3,76 N 5,22
Gef. C 67,12 H 3,74 N 5,11

36) Di(5-phenyl-3H-1,2-dithiol-3-yliden)-azin 63h

362 mg (1,00 mmol) 61h wurden 2 Stunden in 20 ml siedendem Diethylenglykoldiethylether erhitzt. Nach Abkühlen wurde das rote Reaktionsgemisch mit 40 ml Methanol versetzt und erwärmt, bis sich die ausgefallene Toluolsulfinsäure gelöst hatte. Nach Erkalten wurden 95 mg (49 %) 63h abgesaugt, die mit Methanol und Ether gewaschen wurden. Aus Benzol: braunviolettes Pulver, Schmp. 293-295°C.

IR (KBr): 1565 cm^{-1} (s), (C=N)

$C_{18}H_{12}N_2S_4$ (384,6) Ber. C 56,22 H 3,15 N 7,28 S 33,35
Gef. C 56,81 H 3,14 N 7,84 S 32,99

Thermolysen der Alkalisalze 62

Methode A: Die Salze 62 wurden im entsprechenden Lösungsmittel bis zu ihrer Zersetzungstemp. erhitzt und 0,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, bis

keine Stickstoffentwicklung mehr festzustellen war.

Methode B: Die Verbindungen 62 wurden oberhalb ihrer Zersetzungstemperatur in das vorgeheizte Reaktionsmedium eingetragen und eine halbe Stunde gerührt bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung.

Methode C: Die Alkaliverbindungen wurden in fein verriebenem Zustand ohne Solvens in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben erhitzt, wobei sie bei der Zersetzungstemp. unter Ausstoßen von roten Trithiondämpfen durchreagierten.

Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Ansätze mittels SC (Kieselgel Benzol) aufgetrennt. Zuvor wurden die entstandenen Alkali-p-toluolsulfinate (bei Methode A und B), nach Abdestillieren der Lösungsmittel, durch Auskochen des Rückstandes mit Benzol und Ether abgetrennt. Bei der SC der eingeengten Benzol-Ether-Extrakte wurden die Produkte in der Reihenfolge: 1.) Thiophthene 26, 2.) Azine 63, 3.) Trithione 8 aus der Säule eluiert.

37) Thermolyse von 62f (Me=Na): Benzothieno[3,2-b]benzothiophen 26f und Trithion 8f

Ansatz: 2,40 g (6,7 mmol) 62f (Me=Na)

Durchführung: Methode C. Die SC wurde mit Kieselgel/Cyclohexan durchgeführt.

Ausbeute: 20 mg (5 %) 26f; farblose Blättchen (aus Ethanol/Chloroform), Schmp. 215-216°C (Lit. 50b), 216°C). IR-Spektrum ist identisch mit dem eines nach Lit. 50a) hergestellten Präparates. Bei einem zweiten Ansatz mit 2,60 g (7,2 mmol) Na-Salz wurden 50 mg (11 %) 26f isoliert.

0,36 g (58 %) 8f

38) Thermolysen von 62h (Me=Na) und 62h (Me=Li): 2,5-Diphenyl-thieno[3,2-b]thiophen 26h, Azin 63h und Trithion 8h

a) Ansatz: 0,40 g (1,04 mmol) 62h (Me=Na)
Durchführung: Methode A; in 25 ml absol. Dekalin.
Ausbeute: 100 mg (50 %) 63h
10 mg (9 %) 8h

b) Ansatz: 1,10 g (3,0 mmol) 62h (Me=Li)
Durchführung: Methode A; in 50 ml absol. Dekalin. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand erst mit Methanol ausgekocht, wobei das Azin ungelöst zurückblieb, dann Aufarbeitung wie oben beschrieben.
Ausbeute: 0,10 g (17 %) 63h
0,15 g (48 %) 8h

c) Ansatz: 1,00 g (2,7 mmol) 62h (Me=Li)
Durchführung: Methode C
Ausbeute: 20 mg (10 %) 26h, identisch mit Produkt aus Versuch 54b).
0,14-0,24 g (49-84 %) 8h

d) Ansatz: 4,60 g (12,5 mmol) 62h (Me=Li)
Durchführung: Methode C; i. Vak. (2 Torr). Die entstehenden Trithiondämpfe wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle ausgefroren und zusammen mit dem Kolbenrückstand, wie oben beschrieben, aufgearbeitet.
Ausbeute: 1,01 g (77 %) 8h

39) Thermolyse von 62h (Me=Li): Trithion 8h, Azin 63h und unbekannte Verbindung 64

3,68 g (10,0 mmol) 62h (Me=Li) wurden nach Methode B in 150 ml Diethylenglykoldiethylether zersetzt. Nach Erkalten

des Reaktionsgemisches wurden 1,6 g (99 %) Lithium-p-toluolsulfinat abgetrennt. Nun wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit wenig Benzol aufgenommen und an Kieselgel adsorbiert. Dieses wurde, nachdem das Benzol abgedustet war, auf eine Kieselgelsäule gebracht und mit Methanol eluiert, bis sich kein Trithion (orange Farbe) mehr herauslöst. Anschließend wurde die Säule mit Aceton extrahiert. Das methanolische Eluat wurde nach Einengen erneut an Kieselgel/Benzol säulenchromatographiert: mit der orangeroten stärksten Zone: 0,80 g (76 %) 8h.
Der acetonische Auszug wurde nach dem Einengen der SC an neutralem Aluminiumoxid/Chloroform unterzogen, wobei nacheinander eine gelbe, eine violette und eine orange Fraktion isoliert wurden. Die letztere enthielt 0,14 g (7 %) 63h.

Aus der gelben Zone wurden 0,12 g (9 %) 64 isoliert. Aus Chloroform kristallisierten farblose Nädelchen, Schmelzpunkt 228,5-229°C.

MS (70 eV): m/e = 552 (100 %, M^+), 518 (3 %, M^+-H_2S), 431 (14 %, M^+-121), 121 (20 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$).

$C_{36}H_{24}S_3$ (552,7) Ber. C 78,22 H 4,38 S 17,40
Gef. C 78,09 H 4,31 S 17,39

40) Thermolysen von 62k (Me=Li): 2,3,5,6-Tetraphenylthieno[3,2-b]thiophen 26k, Azin 63k, Trithion 8k und Sulfin 10k

a) Ansatz: 0,89 g (2,0 mmol) 62k (Me=Li)

Durchführung: Methode C. Nachdem Thiophthen und Trithion bei der SC mit Benzol eluiert worden waren, wurde die Säule trockengesaugt und die orangefarbene, am Start hängengebliebene Zone abgehoben. Aus ihr wurde mit

Aceton 10k eluiert.

Ausbeute: 0,17 g (76 %) 26k (Daten und Analyse s. Versuch 56a)
0,15 g (53 %) 8k
0,12 g (40 %) 10k, identisch mit dem durch Peressigsäure-Oxidation von 8k erhaltenen Produkt. (Daten und Analyse s. Versuch 144)

b) Ansatz: 4,45 g (10,0 mmol) 62k (Me=Li)
Durchführung: Methode C, i. Vak. (2 Torr) analog 38d). Nach der SC (Benzol) wurden 0,20 g nicht zersetztes 62k mit Aceton eluiert.

Ausbeute: 0,65 g (61 %) 26k
0,09 g (3,5 %) 63k
1,06 g (77 %) 8k
Die Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes 62k.

41) Thermolyse von 62k (Me=Li) in Anwesenheit von überschüssigem Schwefel

3,00 g (93,6 mg-Atom) Schwefel wurden in 3 ml Diethylenglykoldiethylether auf 210°C erhitzt und unter Rühren portionsweise mit 445 mg (1,00 mmol) 62k (Me=Li) versetzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde in 10 ml Schwefelkohlenstoff aufgenommen und in 100 ml Methanol gegossen, wodurch sich der größte Teil überschüssigen Schwefels abschied. Dann wurde das Lösungsmittelgemisch i. Vak. abdestilliert und der Rückstand der SC (Kieselgel/CS_2) unterzogen.

Ausbeute: 0,20 g (70 %) 8k

42) Thermolysen von 62h (Me=Li) in siedendem Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. Maleinsäureanhydrid

Je 1,00 g (2,7 mmol) 62h (Me=Li) wurde in 2 ml siedenden

Acetylendicarbonsäuredimethylester bzw. in 100 g siedendes Maleinsäureanhydrid eingetragen. Aus den braunen Reaktionsgemischen wurden die überschüssigen Reaktionspartner i. Vak. abdestilliert. DC der Rückstände ließ neben viel polymerem Material nur das Azin 63h erkennen. Die Ansätze wurden daher nicht weiter aufgearbeitet.

43) Photolyse von 62h (Me=Li)

1,00 g (2,7 mmol) 62h (Me=Li) wurde in 100 ml absolutem THF, durch das Stickstoff geleitet worden war, mit einer Quecksilberhochdruck-Tauchlampe (Philips HPK 125 W) 3 Stunden belichtet. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den Thermolysen, durch SC (Kieselgel/Benzol). Neben nicht zersetztem 62h wurden 0,2 g (38 %) 63h isoliert.

Entschwefelungen von 1,2-Trithionen 8 mit Phosphorverbindungen: Thieno[3,2-b]thiophene 26

44) Umsetzungen von 8h mit Triphenylphosphin

2,62 g (10,0 mmol) Triphenylphosphin wurden in 20 ml absol. Xylol gelöst und unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes zum Sieden erhitzt. Nun wurden innerhalb einer Stunde 1,05 g (5,0 mmol) 8h, gelöst in 50 ml absol. Xylol, zugetropft und zwei Stunden in der Siedehitze weitergerührt. Nach Eindampfen i. Vak. kristallisierte der größte Teil (2,45 g) des Triphenylphosphin-sulfids nach Aufnehmen des Rückstandes in heißem Ether aus. Die Mutterlauge wurde durch SC (Kieselgel-Benzol) aufgetrennt:

1. Fraktion: 0,65 g rotes Öl
2. Fraktion: orange, 0,14 g (13 %) zurückgewonnenes 8h
3. Fraktion: hellgelb, 0,40 g Triphenylphosphin-sulfid (insgesamt 2,85 g; 97 %).

Die 1. Fraktion wurde noch einmal an einer Säule (Kieselgel/Cyclohexan) chromatographiert, wobei jedoch nur geringe

Mengen an unreinem Triphenylphosphin als kristallines Produkt erhalten wurden.
Auch andere Versuche, bei denen 8h und Triphenylphosphin miteinander in siedendem Benzol oder Xylol im Molverhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 erhitzt wurden, lieferten als definiertes Produkt lediglich Triphenylphosphinsulfid.

45) Umsetzung von 8j mit Triethylphosphit: 3,6-Dimethyl-2,5-diphenylthieno[3,2-b]thiophen 26j

2,24 g (10,0 mmol) 8j und 3,40 g (21,1 mmol) Triethylphosphit wurden in 100 ml absol. Xylol gelöst und 2,5 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wurde säulenchromatographisch (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) aufgearbeitet:

1. Fraktion: 0,52 g (32 %; bezogen auf umgesetztes 8j: 42 %) 26j; farblose Blättchen, Schmp. 196-197°C (Chloroform) (Lit. 59), 197°C).

MS (70 eV): m/e = 320 (100 %, M^+), 243 (11 %, M^+-Ph), 121 (24 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$)

$C_{20}H_{16}S_2$ (320,5) Ber. C 74,96 H 5,03 S 20,01
Gef. C 74,97 H 5,08 S 19,87

2. Fraktion: 0,50 g (22 %) zurückgewonnenes 8j
Wird kein Wert auf quantitative Ausbeute gelegt, so kann nach Abziehen des Lösungsmittels vom Reaktionsgemisch der Großteil an 26j durch Versetzen des Rückstandes mit Aceton kristallin erhalten werden.

46) Umsetzungen von 8k mit Triphenylphosphin

a) In orientierenden Versuchen wurde 8k in siedendem Benzol, Toluol und Xylol je einen Tag mit Triphenylphosphin zur Reaktion gebracht. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen der Reaktionslösungen ließen keine neuen Produkte

erkennen.

b) 0.57 g (2.0 mmol) 8k wurden mit 1.40 g (5.3 mmol) Triphenylphosphin vermischt und 2 Stunden zwischen 160 und 170°C erhitzt. Die entstandene braune Schmelze kristallisierte nach Erkalten durch. Nachdem zunächst an einer Kieselgelsäule mit Schwefelkohlenstoff 50 mg (10.5 %) 26k und 0.25 g Triphenylphosphin isoliert worden waren, wurde mit Benzol weitereluiert.
1. Fraktion: 0.33 g gelbes Öl, aus dem kein definiertes Produkt gewonnen werden konnte.
2. Fraktion: 1.11 g (70 %) Triphenylphosphinsulfid

47) Umsetzungen von 8k mit Triethylphosphit

a) 0.70 g (2.4 mmol) 8k und 1.00 g (8.6 mmol) Triethylphosphit wurden 5 Stunden in siedendem Xylol erhitzt. Nun wurde alles Flüchtige i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit wenig Aceton versetzt, wobei 26k auskristallisierte. Durch Zugabe von Methanol wurde die Kristallisation vervollständigt: 90 mg 26k (17 %; bezogen auf umgesetztes 8k: 21 %). Aus der Mutterlauge wurden durch SC (Kieselgel/Benzol) 0.15 g 8k (21 %) zurückgewonnen. Anschließende Elution mit Essigester lieferte aus den verschiedenen Fraktionen Öle, die keine definierten Produkte ergaben.

b) 286 mg (1.00 mmol) 8k wurden in 0.4 g (3.4 mmol) Triethylphosphit 15 min bei 160°C erhitzt. Nach Abdestillieren alles Flüchtigen i. Vak. wurden durch Versetzen des Rückstandes mit Aceton und Methanol 30 mg (13.5 %) 26k erhalten.

48) Umsetzungen von 8k mit Trimethylphosphit: Thiophthen 26k und unbekannte Verbindung 67

a) 1.43 g (5.0 mmol) 8k und 1.86 g (15.0 mmol) Trimethylphosphit wurden unter Stickstoff in 5 ml absol. Xylol

2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren alles Flüchtigen wurden zunächst durch SC (Kieselgel/Benzol) aus der ersten Fraktion durch Versetzen des erhaltenen Öls (das noch Thionphosphorsäure-trimethylester enthält) mit Aceton 80 mg (7 %) 26k isoliert. Anschließende Elution mit Essigester lieferte dann aus einer rasch wandernden, hellgelben Zone 1.05 g eines gelben Öles, aus dem nach Verreiben mit Aceton 0.44 g (31 %) 67 kristallisierten; farblose Würfel, Schmp. 179-179.5°C (aus Aceton).
Spektroskopische Daten s. Tabelle 9, S. 48

$C_{33}H_{29}O_3P\,S_2$ (568.7) Ber. C 69.69 H 5.14 S 11.28
Gef. C 69.80 H 5.21 S 11.73

b) 1.43 g (5.0 mmol) 8k und 7.0 g (56.4 mmol) Trimethylphosphit wurden 0.5 Stunden auf 130°C erhitzt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile wurden zunächst durch Versetzen des Rückstands mit Aceton und Methanol 50 mg (4.5 %) 26k isoliert. SC der Mutterlauge (Kieselgel/Essigester) lieferte mit der zweiten Zone ein hellgelbes Öl, aus dem durch Verreiben mit Aceton 0.20 g (14 %) 76 erhalten wurden.

49) Umsetzung von 26k mit Trimethylphosphit

222 mg (0.50 mmol) 26k wurden in 5.0 g (40.3 mmol) Trimethylphosphit 3 Stunden rückfließend erhitzt. Mittels DC konnte kein neues Produkt festgestellt werden. 26k wurde nach Abdestillieren des Phosphorigsäureesters i. Vak. quantitativ zurückgewonnen.

Entschwefelungen von 1,2-Trithionen 8 mit Kupferstaub: Thieno[3,2-b]thiophene 26

50) 2,3,5,6-Tetramethylthieno[3,2-b]thiophen 26d

0.40 g (2.5 mmol) 8d und 0.60 g (9.4 mg-Atom) Kupferstaub wurden 1.5 Stunden in 10 ml siedendem Xylol unter Rühren

erhitzt. Da das Kupfer dann zum größten Teil mit Kupfersulfid überzogen war, das Trithion laut DC jedoch noch nicht völlig abreagiert hatte, wurden noch weitere 0.5 g (7.9 mg-Atom) Kupfer zugegeben. Nach weiteren 4 Stunden Erhitzen wurde filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) aufgearbeitet:
Aus einer orangeroten Zone wurden 30 mg (7.5 %) 8d zurückgewonnen. Das gesamte Material, das im Eluat vor dieser Zone enthalten war (ca. 100 mg braunes Öl), wurde noch einmal an einer kurzen Säule (Kieselgel/Cyclohexan) chromatographiert. Einengen des Eluats lieferte 20 mg (8 %; bezogen auf umgesetztes 8d: 9 %) 26d. Aus Ethanol/Aceton: bräunliche Nadeln, Schmp. 129-131°C.

MS (70 eV): m/e = 196 (100 %, M^+), 181 (24 %, M^+-CH_3), 98 (7 %, $M/2e^+$), 59 (5 %, $CH_3-\overset{+}{C}=S$)
(Keine Analyse, wegen der geringen Substanzmenge)

51) Benzothieno[3,2-b]benzothiophen 26f

0.40 g (2.2 mmol) 8f und 1.0 g (15.7 mg-Atom) Kupferstaub wurden einen Tag in siedendem Tetralin erhitzt. Nun wurde durch eine 5 cm hohe Schicht Kieselgel filtriert und mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand mit 50 ml Methanol versetzt: 0.12 g (46 %) farblose Blättchen, identisch mit Präparat aus Versuch 37).

52) 2,5-Diphenylthieno[3,2-b]thiophen 26h

0.82 g (3.9 mmol) 8h und 1.0 g (15.7mg-Atom) Kupferstaub wurden unter Rühren in 5 ml siedendem Xylol 3 Stunden erhitzt. Nun wurden weitere 0.30 g (4.7mg-Atom) und nach einer Stunde nochmals 0.20 g (3.1mg-Atom) Kupferstaub zugesetzt. Nach 4 Stunden wurde durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert und das Adsorbens mit Benzol, Methylenchlorid und Aceton eluiert. Die vereinigten Extrakte lieferten nach dem

Einengen 0.20 g braunes Öl, aus dem 10 mg (1.7 %) 26h kristallisierten. (Identisch mit dem Produkt aus Versuch 54b).

53) 2,3,5,6-Tetraphenylthieno[3,2-b]thiophen 26k

1.00 g (3.5 mmol) 8k und 1.0 g (15.7mg-Atom) Kupferstaub wurden 6.5 Stunden in 30 ml siedendem Chlorbenzol unter Rühren erhitzt. Nach Filtrieren durch eine kurze Kieselgelsäule und Nacheluieren mit Benzol wurde der Rückstand aus dem eingedampften Eluat aus Benzol umkristallisiert: 0.30 g (39 %) farblose Nadeln. (Identisch mit dem Produkt aus Versuch 56a.)

Schwefelungen der Desaurine 6

54) Umsetzungen von 6h ^{64b} mit P_4S_{10}: Thiophthen 26h, Trithion 8h und 3,5-Bis-(1-oxo-1-phenyl-2-ethyliden)-1,2,4-trithiolan 70

a) 0.88 g (2.7 mmol) 6h und 1.00 g (2.3 mmol) P_4S_{10} wurden in 50 ml o-Dichlorbenzol 4 h rückfließend gekocht. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand mit Benzol ausgekocht und der Benzol-Extrakt an einer Kieselgelsäule (Benzol) chromatographiert: Mit der längsten, orangeroten Fraktion wurden 1.0 g (88 %) 8h isoliert.

b) 1.00 g (3.1 mmol) 6h und 1.30 g (2.9 mmol) P_4S_{10} wurden 2 h in 50 ml siedendem Toluol erhitzt. Aufarbeitung wie bei 54a) lieferte 0.51 g (40 %) 8h. Aus der vor 8h eluierten Fraktion wurden 0.27 g (30 %) 26h isoliert. Aus Benzol: hellgelbe Kristalle, Schmp. 317-318°C.

MS (70 eV): m/e = 292 (100 %, M^+), 258 (9 %, M^+-H_2S), 146 (11 %, $M/2e^+$), 121 (14 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$), 102 (12 %, $(Ph-C\equiv C-H)^+$)

$C_{18}H_{12}S_2$ (292.4) Ber. C 73.93 H 4.14 S 21.93
Gef. C 73.92 H 4.17 S 22.53

c) 0.65 g (2.0 mmol) 6h und 0.45 g (1.0 mmol) P_4S_{10} wurden in 20 ml Pyridin (über KOH gelagert) 5h bei Raumtemp. gerührt, wobei 6h z.T. in Lösung ging. Nun wurde die graubraune Lösung filtriert und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde mit 10 ml Methanol zum Sieden erhitzt. Aus der gelben Lösung schieden sich 30 mg (4 %) 70 ab. Aus Benzol: gelbes Pulver, Schmp. 215-216°C(Lit. 63): 216-220°C; Lit. 155): 236-238°C und 167.5-168.5°C, für 2 der 3 möglichen Isomeren). Das IR-Spektrum von 70 ist identisch mit dem eines nach Lit. 63) hergestellten Präparates.

$C_{18}H_{12}O_2S_3$ (356.5) Ber. C 60.65 H 3.39 S 26.98
Gef. C 59.39 H 3.39 S 26.33

55) Umsetzung von 6j ^{64b} mit P_4S_{10}: Trithion 8j

0.25 g (0.84 mmol) 6j und 0.20 g (0.45 mmol) P_4S_{10} wurden in 20 ml o-Dichlorbenzol 5 Stunden bei 55°C gerührt. Das gelbbraune Reaktionsgemisch wurde heiß filtriert. Beim Abkühlen kristallisierten 0.26 g (69 %) 8j in rotbraunen Nadeln aus.

56) Umsetzungen von 6k ^{156} mit P_4S_{10}: Thiophthen 26k und Trithion 8k

a) 0.48 g (1.0 mmol) 6k und 0.45 g (1.0 mmol) P_4S_{10} wurden 3 Stunden in 50 ml siedendem Benzol erhitzt. Nach Abkühlen wurde die dunkelrote Lösung mit 2n-Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt und (nach Trocknen über Natriumsulfat) eingeengt. SC (Kieselgel/Benzol) lieferte aus der ersten Zone 0.10 g eines orangen Öls, aus dem durch Behandeln mit Aceton 50 mg (11 %) 26k kristallisierten. Das zweite, rote Eluat lieferte 0.22 g (38 %) 8k.
Ein gleicher Ansatz, mit 4-stdg. Reaktionszeit in siedendem

Toluol, erbrachte identische Ausbeuten an 8k und 26k. Bei einem weiteren Versuch mit 1.15 g (2.4 mmol) 6k und 1.11 g (2.5 mmol) P_4S_{10} (4 h in siedendem Toluol) wurden 125 mg (23 %) 26k und 670 mg (48 %) 8k isoliert.
26k: farblose Nädelchen, Schmp. 286-286.5°C (Benzol). (Lit. 31): 274-277°C (Ether))

MS (70 eV): m/e = 444 (100 %, M^+), 178 (9 %, Tolan), 121 (11 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$), 77 (12 %, $C_6H_5^+$)

$C_{30}H_{20}S_2$ (444.6) Ber. C 81.04 H 4.54 S 14.42
Gef. C 80.16 H 4.52 S 14.34

b) 0.24 g (0.50 mmol) 6k und 0.22 g (0.50 mmol) P_4S_{10} wurden in 50 ml siedendem Pyridin 24 Stunden erhitzt. Nach Erkalten wurde in 200 ml Wasser gegossen und mit 2n-HCl neutralisiert: Der orange Niederschlag, gelöst in Benzol, wurde über eine Kieselgelsäule laufengelassen: Aus der längsten, orangeroten Zone: 0.24 g (83 %) 8k.

57) Umsetzung von 2,4-Bis-anthron-10-yliden-1,3-dithietan 71[157] mit P_4S_{10}: 2,4-Bis-thioanthron-10-yliden-1,3-dithietan 72 bzw. 3,5-Bis-thioanthron-10-yliden-1,2,4-trithiolan 73

2.36 g (5.0 mmol) 71 und 2.30 g (5.2 mmol) P_4S_{10} wurden 30 Stunden in siedendem Pyridin erhitzt. Nun wurde das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser gegossen und die moosgrüne Lösung mit 2n-HCl neutralisiert. Der grüne Niederschlag wurde abgesaugt und mit 100 ml Ethanol ausgekocht, dann mit Ether gewaschen: 2.42 g (96 %) dunkelolives Pulver, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure geht es mit grüner Farbe in Lösung und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser unzersetzt wieder ab.
Das olive Pulver wurde mit Nitrobenzol ausgekocht, der unlösliche Rückstand im Soxhlet mit CS_2 extrahiert:

1. Fraktion: dunkelolives Pulver, Schmp. 282.5-283.5°C.
2. Fraktion: schwarzes Pulver mit goldglänzenden Kriställchen; Schmp. 279°C.

MS (70 eV): m/e = 252 (75 %, $M^+/2$), 194 (80 %), 192 (100 %), 178 (35 %), oberhalb 252 keine Peaks

$C_{30}H_{16}S_4$	(504.7)	Ber. C 71.39 H 3.20 S 25.41
$C_{30}H_{16}S_5$	(536.8)	Ber. C 67.12 H 3.01 S 29.87
1. Fraktion:		Gef. C 67.74 H 3.11 S 27.53
2. Fraktion:		Gef. C 68,81 H 3.08 S 27.36

58) 3-Iod-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-iodid (/chlorid) 75k (X=I/Cl)

350 mg (2.11 mmol) Kaliumiodid wurden in 20 ml Methanol gelöst und unter Rühren portionsweise mit 325 mg (1.00 mmol) 20k versetzt. Nach 15-min. Rühren wurde der orangefarbene Niederschlag abgenutscht und nacheinander mit Methanol, Benzol und Ether gewaschen. Es wurde kein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristallisieren gefunden: 470 mg (92 %) oranges Pulver; Zers., je nach Aufheizgeschwindigkeit, ab ca. 100°C, unter Entwicklung von Ioddämpfen.

IR (KBr): 1359 cm^{-1}

MS (70 eV): m/e = 285 (49 %, 8k-H), 254 (60 %, 4k), 178 (100 %, Ph-C≡C-Ph^+), 128 (59 %), 127 (52%,I)

MS (20 eV): m/e = 254 (96 %, 4k), 178 (100 %, Ph-C≡C-Ph^+)

$C_{15}H_{10}I_2S_2$	(508.2)	Ber. C 35.45 H 1.98 S 12.62
		Gef. C 36.76 H 2.50 S 12.30

59) Thermolyse von 75k (X=I): Thiophthen 26k, Trithion 8k und 3-Iodsulfenyl-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-triiodid 77

1.02 g (2.0 mmol) 75k (X=I) wurden in 40 ml absolutem Xylol

zum Sieden erhitzt. Bei ca. 110°C entwickelten sich Iod-dämpfe, und ein schwarzbraunes Öl schied sich ab. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in wenig Methylenchlorid gelöst. Nach kurzer Zeit schieden sich 200 mg (37 %) 77 als dunkelbraune Kristalle ab; aus $CHCl_3$: kupferfarbene Nadeln, Schmp. 166-167°C (Sintern ab ca. 160°C). IR und Schmp. sind identisch mit denen einer durch Vereinen konzentrierter benzolischer Lösungen von 8k und Iod erhaltenen Vergleichssubstanz.

$C_{15}H_{10}I_4S_3$ (794.0) Ber. C 22.69 H 1.27 S 12.11
Gef. C 22.69 H 1.25 S 12.38

SC (Kieselgel/Benzol) der Mutterlauge lieferte aus der am schnellsten laufenden, violetten Zone 70 mg (31 %) 26k, das nach Abziehen des Benzols und Aufnehmen des Rückstandes in Methanol auskristallisierte und von anhaftendem Iod befreit wurde. Aus der zweiten, orangen Zone wurden 190 mg eines Gemisches aus 8k und 77 isoliert (Gesamtausbeute an 8k + 77: 390 mg).

60) 3,3'-Dithiobis[(Z,Z)-2,3-diphenylacrylonitril] 80a aus 20k und N,N,N',N'-Tetramethylguanidiniumazid

3.25 g (10.0 mmol) 20k wurden in 100 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und auf -45°C abgekühlt. Nun wurden 3.16 g (20.0 mmol) N,N,N',N'-Tetramethylguanidiniumazid (in 70 ml des gleichen Lösungsmittels) langsam zugetropft, wobei sich die Lösung tief grün färbte. Nach Zugabe etwa eines Drittels der Gesamtmenge begann sich Stickstoff zu entwickeln. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit Wasser extrahiert und die organische Phase nach Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Der hellgrüne Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert: 1.50 g (63 %) fahlgelbe Nadeln, Schmp. 200-202°C.

IR (KBr): 2208 cm^{-1} (C≡N)

$C_{30}H_{20}N_2S_2$ (472.6) Ber. C 76.24 H 4.27 N 5.93 S 13.57
Gef. C 76.11 H 4.22 N 5.67 S 13.82

Durch DC konnte in der Mutterlauge das Trithion 8k nachgewiesen werden.

3,3'-Dithiobis[(Z,Z)-2,3-diphenylacrylonitril] 80a und 3,3'-Dithiobis[(E,Z)- bzw. (E,E)-2,3-diphenylacrylonitril] 80b bzw. 80c durch Umsetzen von 1-Cyan-2-mercaptostilben 81 mit Iod

61) 81 nach Lit. 68)

Zu einer Suspension von 0.55 g (10.2 mmol) Natriummethanolat in 10 ml absolutem Xylol wurde bei Raumtemp. eine Mischung aus 1.86 g (10.0 mmol) Dithiobenzoesäuremethylester [158] und 1.17 g (10.0 mmol) Benzylcyanid getropft. Nach 6-stdg. Erhitzen auf 100°C wurde mit 50 ml 33-proz. Essigsäure versetzt und mit Ether extrahiert. Beim Versuch 81 gemäß Lit. 68) mit 15-proz. Natronlauge zu extrahieren, schied sich gleich das Natriumsalz von 81 als hellgelber Niederschlag ab. Nach Abtrennung wurde die wäßrige Phase mit Ether ausgeschüttelt und hierauf mit 2n-HCl angesäuert. Das vorher ausgefallene Salz wurde wieder hinzugefügt und jetzt nochmals mit 3 x 50 ml Ether ausgeschüttelt. Einengen der über Natriumsulfat getrockneten Lösung ergab 1.2 g (51 %; Lit. 68): 43 %) 81 als bräunliches Öl, das beim Verreiben mit Ethanol durchkristallisierte. Dreimaliges Umkristallisieren aus Ethanol lieferte 0.10 g (4 %) farblose Nadeln, Schmp. 90°C (Lit. 68): 100°C).

IR (KBr): 2550 (w) (SH), 2193 cm^{-1} (C≡N)

62) Die beim Umkristallisieren von 81 angefallenen, vereinigten Mutterlaugen wurden nun mit soviel ethanolischer Iodlösung versetzt, bis die Iodfarbe bestehen blieb. Nach

einstündigem Rühren wurden 0.60 g (55 %) 80b bzw. 80c als gelber Niederschlag abgetrennt und dreimal aus Ethanol umkristallisiert: gelbliche, fast farblose Nadeln, Schmp. 181-185°C.

63) 50 mg (0.21 mmol) des isolierten 81 wurden in Methylenchlorid gelöst und an Kieselgel adsorbiert. Dieses wurde nach Abdunsten des Lösungsmittels auf eine Kieselgelsäule gebracht und mit Benzol eluiert. Aus dem Frontanteil der schwach gelben Zone, konnten 30 mg (60 %) 80a isoliert werden. Aus Ethanol: Schmp. 191-194°C.

Eine saubere Auftrennung von 80a und 80b bzw. 80c gelang durch SC an einer langen Kieselgel-Säule (Länge: 1 m, Durchmesser: 4 cm): aus 0.40 g des bei der Iodoxidation erhaltenen Rohprodukts konnten mit Benzol die beiden Komponenten rein isoliert werden.
Jeweils einmaliges Umkristallisieren aus Ethanol: 80a, Schmp. 200-202°C, 80b bzw. 80c, Schmp. 187-189°C (Lit. 68): Schmp. 151-163°C).

Daten für 80b bzw. 80c:

IR (KBr): 2208 cm^{-1} (C≡N)

$C_{30}H_{20}N_2S_2$ (472.6) Ber. C 76.24 H 4.27 N 5.93 S 13.57
Gef. C 76.37 H 4.16 N 6.13 S 13.68

64) Verbindung 84 aus 20k und N,N,N',N'-Tetramethylguanidiniumazid

Zu einer auf -15°C gekühlten acetonischen Lösung von 1.10 g (7.0 mmol) N,N,N',N'-Tetramethylguanidiniumazid wurde eine Suspension von 1.10 g (3.4 mmol) 20k in 20 ml Aceton getropft. Unter heftiger Stickstoffentwicklung fiel sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach 2-stdg. Rühren bei

Raumtemp. abfiltriert und aus einem Ethanol-Methylenchlorid-Gemisch (1:1) umgelöst wurde: zitronengelbe Nadeln, Schmp. 256°C.

IR (KBr): 1471, 1502 cm^{-1} (C=N)

MS (70 eV): m/e = 504 (99 %, M^+), 503 (100 %, M^+-H), 268 (5 %), 236 (5 %), 178 (55 %, Ph-C=C-Ph^+), 121 (17 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{30}H_{20}N_2S_3$ (504.7) Ber. C 71.39 H 4.00 N 5.55 S 19.06
Gef. C 71.35 H 4.06 N 5.57 S 19.13

65) Verbindung 84 aus 20k und wasserfreiem Lithiumazid

0.45 g (9.2 mmol) wasserfreies Lithiumazid [159] wurden in 50 ml absolutem Aceton aufgenommen und portionsweise mit 1.50 g (4.6 mmol) 20k versetzt. Danach wurde in 0.5 l Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert: 0.82 g (70 %) gelbes Rohprodukt; nochmals aus Ethanol/Methylenchlorid (1:1) umgelöst: 0.18 g (15 %) reines 84 (Schmp. 256°C).

3,3'-Bi-1,2-dithiolyle 92

66) 3,3'-Bi-1,2-dithiolyl 92a

1.12 g (6.1 mmol) 9a (X=Br), gelöst in 60 ml Methanol, wurden unter Eiskühlung innerhalb von 30 min in ein Gemisch aus 30 ml $TiCl_3$-Lösung (s. Versuch 72) und 100 ml Methanol getropft. Nach weiterem 30-min. Rühren wurde mit 500 ml Wasser versetzt und mit 3 x 50 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolphasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Eindampfen an Kieselgel/Schwefelkohlenstoff

säulenchromatographiert:
Mit der ersten gelben Fraktion: 20 mg (3 %) 92a. Aus Aceton, gelbe Kristalle, Schmp. 94-97°C.

IR (KBr): 1562 (w) (C=C), 790 (s), 700 (s), 680 (s) cm^{-1}

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.73 (s, 1H am 3-C), 6.00 (d, J=6Hz; 1H am 4-C), 6.40 (d, J=6Hz, 1H am 5-C)

MS (70 eV): m/e = 206 (10 %, M^+), 142 (36 %, M^+-2S), 103 (96 %, 9a), 97 (43 %, $C_5H_5S^+$), 78 (100 %, $C_6H_6^+$)

Bei orientierenden Vorversuchen 9a (X=Br) mit Zinkstaub in Methylenchlorid in 92a überzuführen, konnte 92a durch DC in den Reaktionslösungen nicht nachgewiesen werden.

67) 3,3'-Bi-(4-phenyl-1,2-dithiolyl) 92g

1.30 g (5.0 mmol) 9g (X=Br) [8] wurden in 50 ml trockenem Dimethylsulfoxid gelöst und unter Rühren portionsweise mit 1.5 g (23 mg-Atom) Zinkstaub versetzt, wobei sich die Lösung unter Grünfärbung trübte. Nach 2 Stunden wurde das überschüssige Zink abgenutscht und mit Benzol ausgekocht, bis der Extrakt farblos blieb. Die vereinigten Extrakte wurden zur Trockene eingedampft, und der Rückstand, zusammen mit dem Niederschlag, der beim Verdünnen der Reaktionslösung mit 200 ml Wasser ausfiel, der SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) unterzogen. Es bildeten sich insgesamt 7 Zonen. Aus der am schnellsten wandernden Zone wurden 0.04 g (4.5 %) 92g erhalten; aus Benzol: gelbe Nadeln, Schmp. 186°C (Zers.).

UV ($CHCl_3$): λ_{max} (lgε) = 262 (4.2), 332 nm (3.6)

MS (70 eV): m/e = 358 (16 %, M^+), 294 (71 %, M^+-S_2), 179 (100 %, 9g), 134 (37 %, (Ph)HC=C=S^+), 121 (29 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 102 (21 %, Ph-C=C-H^+), 45 (36 %, H-$\overset{+}{C}$=S)

Die vierte, orangerote Zone lieferte 0.12 g (23 %) Trithion 8g. Aus den anderen Zonen gewonnene Substanzen erwiesen sich dünnschichtchromatographisch als nicht einheitlich und wurden daher nicht weiter untersucht.

68) 3,3'-Bi-(5-phenyl-1,2-dithiolyl) 92h

a) In eine Suspension von 5.20 g (20.1 mmol) 9h (X=Br) in 50 ml Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. 5.2 g (80 mg-Atom) Zinkstaub unter Rühren portionsweise eingetragen. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich olivgrün. Nach 2 Stunden wurde überschüssiges Zink und ein gelber Niederschlag abgesaugt. Letzterer wurde mit siedendem Methylenchlorid vom Zink abgetrennt und zusammen mit der Reaktionslösung mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Methylenchlorid abgedampft und der z.T. kristalline Rückstand mit 50 ml Aceton aufgekocht. Nach dem Abkühlen wurden 0.32 g (9 %) 92h abgesaugt. Aus Benzol: zitronengelbe Blättchen, Schmp. 148-150°C.

UV ($CHCl_3$): λ_{max}($lg\varepsilon$) = ca. 290 (3.8), ca. 322 (3.5) Schultern, 372 nm (2.9)

^{1}H-NMR (CS_2) δ = 4.77 (m, 2H), 6.27 (m, 2H), 7.2-7.5 (m, 10H)

MS (70 eV): m/e = 358 (<1 %, M^+), 294 (23 %, M^+-S_2), 179 (100 %, 9h)$_+$, 121 (28 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 102 (7 %, Ph-C=C-H^+), 45 (7 %, H-C=S)

$C_{18}H_{14}S_4$ (358.6) Ber. C 60.30 H 3.94 S 35.77
Gef. C 60.56 H 4.09 S 35.83

Da sich die Reaktionslösung während der Aufarbeitung immer dunkler färbte, wurde die erhaltene Mutterlauge nicht weiter aufgearbeitet, sondern der Luftoxidation unterworfen (s. Versuch 76).

b) 4.40 g (17.0 mmol) 9h (X=Br) wurden in 40 ml trockenem Dimethylsulfoxid gelöst und wie bei 68a) mit 4.4 g (67 mg-

Atom) Zinkstaub versetzt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde zusammen mit überschüssigem Zink abgesaugt und mit heißem Benzol aus letzterem herausgelöst: 0.22 g 92h. Die DMSO-Lösung wurde mit 50 ml Wasser versetzt, der ausgefallene Niederschlag abgetrennt, in Methylenchlorid gelöst und mit Wasser durchgeschüttelt. Die organische Phase wurde wie bei 68a) aufgearbeitet: 0.29 g 92h. Gesamtausbeute:0.51 g (17 %).

c) 10.4 g (37.6 mmol) 9h (X=HSO_4) [8] wurden in 100 ml schwach schwefelsaurem Wasser gelöst und tropfenweise mit 37.6 ml $TiCl_3$-Lösung (s. Versuch 72) versetzt, wobei sich ein orangegelber Niederschlag abschied. Nun wurde sechsmal mit je 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, und die vereinigten Methylenchloridphasen nach Trocknen über Natriumsulfat zur Trockne eingedampft. Der dunkelrote Rückstand wurde mit 50 ml Aceton wie bei 68a) behandelt: 0.60 g (9 %) 92h.

69) 3,3'-Bi-(4-methyl-5-phenyl-1,2-dithiolyle) 92j' und 92j"

8.00 g (25.0 mmol) 9j (X=I) wurden in 50 ml trockenem Dimethylsulfoxid suspendiert und wie bei 68a) mit 2.6 g (40 mg-Atom) Zinkstaub versetzt. Nach einstdg. Rühren wurde der ausgefallene gelbe Niederschlag zusammen mit überschüssigem Zink abgesaugt und mit heißem Benzol behandelt; daraus: 0.60 g (12 %) 92j' als gelbe Kristalle; Schmp. 134-134.5°C ; aus Aceton gelbe Nadeln, Schmp. 137-138.5°C.

UV ($CHCl_3$): λ_{max}($lg\varepsilon$) = ca. 280 (3.8), ca. 318 (3.4) Schultern, 378 nm (2.8)

^{1}H-NMR (CS_2): δ = 1.88 (s, 6H, CH_3), 4.93 (s, 2H), 7.21 (m, 10H)

$C_{20}H_{18}S_4$ (386.6) Ber. C 62.14 H 4.69 S 33.17
Gef. H 62.28 H 4.57 S 33.56

Die DMSO-Mutterlauge wurde in 400 ml Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag aus Aceton umkristallisiert: 0.79 g (16 %) 92j" (Schmp. 116-117°C); noch einmal aus Aceton: gelbe Nadeln, Schmp. 120-121°C.

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = ca. 300 (3.6), ca. 320 (3.4) Schultern, 378 nm (2.8)

$C_{20}H_{18}S_4$ (386.6) Ber. C 62.14 H 4.69
Gef. C 61.47 H 4.68

Bei mehreren analog durchgeführten Versuchen wurden (92j' + 92j") in Ausbeuten zwischen 26.5 und 69 % erhalten.

70) 3,3'-Bi-(4,5-diphenyl-1,2-dithiolyle) 92k' und 92k"

a) 2.00 g (6.0 mmol) 9k (X=Br) und 1.5 g (23 mg-Atom) Zinkstaub wurden bei Raumtemp. 3 Stunden in 75 ml absolutem Methylenchlorid gerührt. Anschließend wurde von nicht umgesetztem Zink abfiltriert und mit 100 ml 2n- HCl ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde nach Trocknen über Natriumsulfat auf die Hälfte eingedampft: Nach 3 Stunden waren 0.30 g (20 %) 92k' auskristallisiert. Aus Benzol: feinkristallines, zitronengelbes Pulver, Schmp. 163.5-164°C.

IR (KBr): 767 (s), 747 (s), 693 (s) cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = ca. 290 (4.0) Schulter, 395 nm (3.3)

$C_{30}H_{22}S_4$ (510.7) Ber. C 70.56 H 4.33 S 25.11
Gef. C 70.46 H 4.34 S 24.98

Die Mutterlauge wurde vollends eingedampft und der Rückstand in 15 ml siedendem Aceton aufgenommen. Über Nacht kristallisierten 0.75 g (49 %) 92k" in orangegelben Nadeln,

Schmp. 157-158.5°C.

IR (KBr): 764 (s), 757 (s), 750 (s), 693 (s) cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = ca. 310 (3.9), ca. 385 (3.3) Schultern

$C_{30}H_{22}S_4$ (510.7) Ber. C 70.56 H 4.33 S 25.11
Gef. C 70.68 H 4.55 S 25.02

b) 3.35 g (10.0 mmol) 9k (X=Br) und 2.0 g (30 mg-Atom) Zinkstaub wurden in 100 ml Methanol 1 Stunde bei Raumtemp. gerührt. Nun wurde in 200 ml Wasser gegossen und abgesaugt. Nach Trocknen des Niederschlags über P_2O_5 wurden die organischen Reaktionsprodukte mit Benzol aus dem Zink herausgelöst. Nach Abdampfen des Benzols i. Vak. wurde der Rückstand in 50 ml Aceton aufgenommen, wobei sich 0.20 g 92k' abschieden. Weitere 0.52 g (insgesamt 28 %) 92k' wurden durch SC (Kieselgel/Methylenchlorid-Petrolether n.s., 1:3) aus der am schnellsten laufenden, gelben Zone erhalten. Aus der darauffolgenden orangeroten Zone wurden 0.30 g (21 %) Trithion 8k isoliert.

Synthesen der 1,2-1',2'-Tetrathiafulvalene 3

71) 3,3'-Bi-(benzo-1,2-dithiolyliden) (dunkelrotes Isomeres) 3f' und 3-(Benzothietyliden)-1,2-benzodithiol 85 aus 20f und Zink

1.90 g (8.5 mmol) frisch hergestelltes 20f [25] wurden in 50 ml absol. Acetonitril gelöst und 15 min mit Stickstoff gespült. Bei 0°C wurden unter Rühren 2.9 g (44.4 mg-Atom) Zinkstaub portionsweise hinzugefügt. Es entstand eine smaragdgrüne Lösung und ein grünschwarzer Niederschlag, der nach einstdg. Rühren, zusammen mit dem überschüssigen Zink,

abgesaugt wurde. Beim Auswaschen des Niederschlags mit Benzol färbte sich dieser unter Zersetzung gelbbraun. Wie durch DC nachgewiesen werden konnte, bildete sich dabei Trithion 8f. Die grüne Lösung wurde i. Vak. eingedampft. Beim Aufnehmen des Rückstandes in Benzol entstand eine braune Lösung und ein schwarzes Öl. Die benzolische Lösung wurde i. Vak. eingeengt, dann der Rückstand in Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Nach Abfiltrieren von schwarzem, unlöslichem Material, wurde an einer Säule (Kieselgel/CS_2) chromatographiert. (Der zersetzte Niederschlag und das schwarze Öl wurden nicht weiter untersucht.)
Die SC liefert mit der ersten Fraktion 80 mg oranges Öl, das in wenig Methylenchlorid gelöst wurde. Nach Versetzen mit Methanol bildeten sich rote Kristalle, die aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert wurden: 20 mg (1.5 %) dunkelrote Nadeln, Schmp. 147-149°C.

IR (KBr): 750 (s) cm^{-1}

UV: s. Abb. 1,S. 81.

MS (70 eV): m/e = 304 (71 %, M^+), 272 (73 %, M^+-S), 240 (100 %, M^+-S_2), 152 (14 %, $M/2e^+$), 120 (12 %, $C_6H_6S^+$)

$C_{14}H_8S_4$ (304.5) Ber. C 55.23 H 2.65 S 42.12
Gef. C 55.29 H 2.61 S 42.18

Einengen der Mutterlauge lieferte wenige mg orange Kristalle von 85.

MS (70 eV): m/e = 272 (100 %, M^+), 240 (47 %, M^+-S), 136 (11 %, $M/2e^+$), 120 (9 %, $C_6H_6S^+$)

72) 3f' durch Umsetzung von 20f mit Titan(III)-chlorid-lösung (15-proz. Lösung in 4-proz. HCl, Merck-Schuchardt, Art. 808307,1 ml ≙ 1 mmol)

1.80 g (8.1 mmol) frisch hergestelltes 20f [25] wurden in

50 ml absol. Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurden 8,1 ml Titan(III)-chloridlösung zugetropft. Nach 30-min. Rühren wurde der rote Niederschlag aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert: 0.25 g (20 %) dunkelrote Nadeln (Daten s. Versuch 71)).

73) 3,3'-Bi-(benzo-1,2-dithiolyliden) (ziegelrotes Isomeres) 3f"

1.90 g (8.5 mmol) 20f, gelöst in 50 ml DMF, wurden wie bei Versuch 71) bei Raumtemp. mit 2.9 g (44.4 mg-Atom) Zink versetzt und 1 Stunde gerührt. Nun wurde überschüssiges Zink abgetrennt, das Filtrat mit 200 ml Benzol versetzt und mit schwach salzsaurem Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde einmal mit 50 ml Ether extrahiert. Dann wurden die vereinigten organischen Phasen i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert: 0.25 g rote Kristalle, Schmp. 209-212°C. Aus der Mutterlauge zunächst 80 mg oranges Pulver, dann 0.20 g rotbraune Kristalle mit gleichen Schmpp.;zusammen 0.53 g (41 %) 3f". Zur Analyse noch einmal aus Methylenchlorid-Methanol: ziegelrote, rautenförmige Mikrokristalle, Schmp. 212-213°C.

IR (KBr): 760 (s), 750 (s) cm^{-1}

UV: s. Abb. 1 S. 81.

MS (70 eV): m/e = 304 (36 %, M^+), 272 (25 %, M^+-S), 240 (100 %, M^+-S_2), 120 (14 %, $C_6H_6S^+$)

$C_{14}H_8S_4$ (304.5) Ber. C 55.23 H 2.65 S 42.12
Gef. C 55.24 H 2.75 S 41.99

3,3'-Bi-(5-phenyl-1,2-dithiolylidene) 3h' und 3h"

74) Durch Umsetzung von 20h mit Titan(III)-chlorid (s. Versuch 72)

a) 2.50 g (10.0 mmol) frisch hergestelltes 20h [25] wurden in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Rühren tropfenweise mit 20 ml $TiCl_3$-Lösung versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde mit 200 ml Wasser verdünnt und das abgeschiedene, rote Öl mit 2 x 50 ml Benzol und 30 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Einengen i. Vak. an Kieselgel-Schwefelkohlenstoff säulenchromatographiert: Aus der ersten, violetten Zone: 0.16 g (9 %) 3h' + 3h". Umkristallisieren aus Chloroform lieferte 105 mg 3h' (Daten von 3h' und 3h" s. Versuch 96).

b) Zu 20 ml $TiCl_3$-Lösung in 50 ml Tetrahydrofuran wurden unter Eiskühlung und Rühren 2.50 g (10.0 mmol) frisch bereitetes 20h spatelspitzenweise zugefügt. Aufarbeitung und SC wie bei Versuch 74a) lieferten aus der ersten, violetten Fraktion 0.18 (10 %) 3h' + 3h", aus der längsten orangeroten 0.46 g (44 %) Trithion 8h.

c) Wie bei Versuch 74b) wurden 2.50 g (10.0 mmol) 20h und 50 ml $TiCl_3$-Lösung in 160 ml Methanol zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet.

Ausbeuten: 0.26 g (14.5 %) 3h' + 3h"
0.63 g (60 %) 8h

75) 3h', 3h" und 5-Phenyl-3H-3-(5'-phenyl-3'H-1',2'-dithiol-3'-yliden)-1,2-dithiol-1(bzw. 2)-S-oxid 86a bzw. 86b

Wie bei Versuch 74b) wurden 1.25g (5.0 mmol) und 20 ml $TiCl_3$-Lösung in 100 ml Diethylenglykoldimethylether zur Reaktion gebracht. Dann wurde mit Wasser auf 800 ml verdünnt, 2 h

stehengelassen und filtriert. Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach Einengen i. Vak. chromatographiert.
1. Zone (violett): 0.18 g (20 %) 3h' + 3h"
2. Zone (orangerot): 0.46 g (88 %) Trithion 8h

Nachdem 8h eluiert war, wurde der Schwefelkohlenstoff aus der Säule entfernt und eine schmale, violette Zone, die kaum gewandert war, abgehoben und mit Methylenchlorid eluiert: 50 mg (5 %) 86a bzw. 86b. Aus Chloroform: schwarze Kristalle, Schmp. 153-155°C.

IR (KBr): 1504, 1486 (s), 1062, 1072 (s) (S=O), 753 (s), 705 (s)

UV ($CHCl_3$): λ_{max} (lgε) = 281 (4.2), ca. 300 (4.1), ca. 335 (3.9) Schultern, 483 nm (4.4)

MS (70 eV): m/e = 324 (22 %, M^+-SO), 292 (100 %, M^+-S_2O), 146 (23 %, 292/2e^+), 121 (9 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 80 (12 %, S_2O^+), 64 (18 %, S_2^+), 48 (12 %, SO^+), M^+ fehlt

$C_{18}H_{12}OS_4$ (372.5) Ber. C 58.03 H 3.25 S 34.43
Gef. C 57.98 H 3.28 S 34.11

Ein zweiter Versuch mit 2.50 g (10.0 mmol) 20h und 40 ml $TiCl_3$-Lösung in 160 ml Diethylenglykoldimethylether, in Anwesenheit von 10.0 g (236 mmol) Lithiumchlorid, lieferte 0.22 g (12 %) (3h' + 3h").

3h' und 3h" durch Dehydrierung von 92h

76) Mit Luftsauerstoff: (Isolierung der Verbindung 93)

a) Durch die vereinigten Mutterlaugen der Versuche 68a) und 68b) wurde Luft gesaugt. Das dabei verdunstende Aceton wurde durch Toluol ersetzt. Nach einem Tag wurde das Lösungsmittel

i. Vak. abgedampft und der Rückstand 1 Stunde in 50 ml siedendem Schwefelkohlenstoff erwärmt. Nach Abkühlen wurden 0.23 g (3.5 %) 3h abfiltriert und die Mutterlauge der SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) unterzogen: Das zuerst durchlaufende,violette Eluat wurde eingedampft und in 50 ml Aceton zum Sieden erhitzt. Es bildeten sich 0.53 g (8 %) 93, die durch 3h noch violett angefärbt waren. Dreimaliges Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff lieferte schließlich farblose Platten, Schmp. 156-159°C. (Die Ausbeuten beziehen sich auf die Gesamtmenge des in den Versuchen 68a) und 68b) eingesetzten Salzes 9h (X=Br)).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.20 (q, 2H), 6.12 (q, 2H), 7.1-7.5 (m, 10H)

MS (70 eV): m/e = 358 (12 %, M^+), 294 (100 %, M^+-S_2), 179 (86 %, 9h), 173 (43 %, 294-(Ph-$\overset{+}{C}$=S))

$C_{18}H_{14}S_4$ (358.6) Ber. C 60.30 H 3.94 S 35.77
Gef. C 59.73 H 3.86 S 35.22

b) Die Mutterlauge von Versuch 68c) wurde wie bei 76a) der Luftoxidation unterworfen. SC (Kieselgel/CS_2) des gesamten Reaktionsgemisches lieferte aus der ersten, violetten Zone 0.23 g (3.5 %) 3h.

77) Mit Iodosylbenzol-diacetat

0.35 g (1.0 mmol) 92h und 0.36 g (1.1 mmol) Iodosylbenzol-diacetat wurden in 25 ml Chloroform 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen kristallisierten aus der nun schwarzbraunen Lösung 0.09-0.10 g (26-29 %) eines Gemisches von 3h' und 3h".

78) Mit Selendioxid

600 mg (1.68 mmol) 92h und 93 mg (0.84 mmol) Selendioxid wurden 2 Stunden in 50 ml siedendem Methylenchlorid erwärmt und über Nacht stehengelassen. Nun wurde vom Selen abfil-

triert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde aus 30 ml Chloroform umkristallisiert: 0.40 g (67 %) 3h.

79) 3,3'-Bi-(4-methyl-5-phenyl-1,2-dithiolyliden) 3j

Wie bei Versuch 71) wurden 5.10 g (19.4 mmol) frisch hergestelltes 20j und 5.10 g (78 mg-Atom) Zinkstaub in 100 ml absol. Acetonitril zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch färbte sich rotbraun und ein brauner Festkörper schied sich ab. Dieser wurde, zusammen mit dem überschüssigen Zink, abgesaugt, mit kaltem Acetonitril nachgewaschen und mit wenig siedendem Chloroform aus dem Zink herausgelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 2.18 g (59 %) 3j. Zur Analyse noch einmal aus Chloroform: rotbraune Blättchen, Schmp. 143-144°C.

UV ($CHCl_3$): s. Abb. 1, S. 81

^{1}H-NMR (CS_2): δ = 2.22 (s, 6H, CH_3), 7.25 (s, 10H, Aromaten-H)

MS (70 eV): m/e = 384 (<1 %, M^+), 352 (60 %, M^+-S), 320 (83 %, M^+-S_2), 224 (100 %, $8j^+$), 223 (97 %, $8j^+$-H), 121 (26 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$)

$C_{20}H_{16}S_4$ (384.6) Ber. C 62.46 H 4.20 S 33.34
Gef. C 62.43 H 4.25 S 33.51

3,3'-Bi-(4,5-diphenyl-1,2-dithiolyliden) 3k

80) Durch Umsetzung von 20k mit Zink

a) Wie in Versuch 71) wurden 13.01 g (40.0 mmol) 20k und 10.4 g (0.16 g-Atom) Zinkstaub in 200 ml absol. Acetonitril bei ca. 10°C (Kühlung mit Leitungswasser) zur Reaktion gebracht. Es entstand eine braune Lösung, aus der sich ein

dunkler Niederschlag abschied. Dieser wurde, zusammen mit überschüssigem Zink, abgetrennt und nacheinander mit Acetonitril, Methanol und kaltem Benzol ausgewaschen. Das violette Rohprodukt wurde mit sehr viel siedendem Chloroform vom Zink abgetrennt. Nach Eindampfen der vereinigten Auszüge wurde der Rückstand noch einmal mit 100 ml Chloroform ausgekocht und nach dem Erkalten abgesaugt: 4.67 g (46 %) violette Nädelchen, mit goldenem Oberflächenglanz. Schmp. 228.5°C (Zers.)

UV ($CHCl_3$): s. Abb. 1, S. 81
λ_{max} der längstwelligen Bande in $CHCl_3$ 497 nm, CCl_4 (502), Cyclohexan (502), CS_2 (526)

MS (70 eV): m/e = 508 (3 %, M^+), 476 (35 %, M^+-S), 444 (100 %, M^+-S_2), 121 (7 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 64 (25 %, S_2^+)

$C_{30}H_{20}S_4$ (508.7) Ber. C 70.83 H 3.96 S 25.21
Gef. C 70.51 H 3.83 S 24.89

3k ist in polaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich, in unpolaren nur mäßig. (In 10 ml siedendem Chlorbenzol lösen sich z.B. nur ca. 100 mg.) Aus diesem Grunde ist die Abtrennung vom Zink eine langwierige Prozedur, auch bei der Extraktion im Soxhlet. (Die Oberfläche des zu extrahierenden Gemisches bedeckt sich immer wieder mit Zink, wodurch das Herauslösen des Produkts stark verzögert wird.) Dies stellt einen wesentlichen Nachteil gegenüber der "$TiCl_3$-Methode" dar.
In einer Vielzahl von analog durchgeführten Versuchen wurden Ausbeuten zwischen 39 und 48 % erhalten.

b) Die in Tabelle 13, auf S. 66 angeführten Versuche-unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen - wurden in analoger Weise durchgeführt und aufgearbeitet.
In allen Fällen konnte in den Reaktionslösungen durch DC

Trithion 8k nachgewiesen werden. Bei den Umsetzungen in Acetonitril kristallisierte in einigen Fällen aus den Mutterlaugen das Thiophthen 26k aus.

81) Umsetzungen von 20k mit Zink in Methylenchlorid: Nicht identifizierte zink- und chlorhaltige Verbindungen

a) Ansatz: 1.00 g (3.1 mmol) 20k
195 mg (3.0 mg-Atom) Zinkstaub

Durchführung: 20k wurde in 50 ml absol. Methylenchlorid gelöst, auf -70°C abgekühlt und unter Rühren mit dem Zink versetzt. Da keine Reaktion stattfand, wurde langsam erwärmt. Ab -40°C färbte sich die Lösung rot. Während sich das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. erwärmte, wurde weitergerührt, dann der dunkle Niederschlag und nicht umgesetztes Zink abgetrennt: Durch Extraktion mit heißem Chloroform: 120 mg (15 %) 3k. Aus dem Filtrat kristallisierten über Nacht 0.31 g eines gelben Festkörpers, der mit Methylenchlorid und Ether gewaschen wurde: Schmp. 326-330°C.

IR (KBr): 1379 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

Analyse: Gef. C 49.20 H 2.89 S 17.30
"BEILSTEIN-Probe" positiv

b) Ansatz: 1.55 g (4.8 mmol) 20k
0.31 g (4.7 mg-Atom) Zinkstaub

Durchführung: Analog Versuch 81a) in 50 ml Methylenchlorid bei Raumtemp.

Ausbeute an 3k: 80 mg (7 %). Aus dem Filtrat kristallisierten über Nacht orange Nadeln, Schmp. 304-306°C.

IR (KBr): 1374 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

Analyse: Gef. C 41.55 H 2.67 S 14.26
"BEILSTEIN-Probe" positiv

c) Ansatz: 3.25 g (10.0 mmol) 20k
0.79 g (10.7 mg-Atom) Zinkstaub
Durchführung: Analog 81a) in 100 ml Methylenchlorid.
Ausbeute: 0.73 g (29 %) 3k.

Aus dem Filtrat kristallisierten 0.90 g eines gelben Fest-Körpers A, Schmp. 152-154.5°C. Die Mutterlauge wurde in 250 ml Ether gegossen, worauf 1.72 g oranger Niederschlag B ausfielen, Schmp. 123-125°C (Zers.)

IR (KBr): 1374 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

Analyse von B: Gef. C 47.50 H 3.00 S 16.44
"BEILSTEIN-Probe" positiv

d) Ansatz: 6.50 g (20.0 mmol) 20k
3.10 g (47.4 mg-Atom) Zinkstaub
Durchführung: Analog Versuch 81b) in 100 ml Methylenchlorid.
Ausbeute: 0.30 g (6 %) 3k

Aus dem Filtrat kristallisierten zunächst 0.75 g (17 %) Thiophthen 26k. Nach Einengen der Mutterlauge bildeten sich 0.72g gelbe Nadeln, Schmp. 219-222°C.

IR (KBr): 1370 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

Analyse: Gef. C 39.37 H 2.38 Cl 24.48 S 18.55 Zn 14.60

Aus den gefundenen Analysendaten dieser Verbindungen können keine plausiblen Strukturen hergeleitet werden. Ein Grund dafür könnte auch sein, daß Zink bei der C,H-Bestimmung nach PREGL stört [160].

82) 3k durch Umsetzung von 20k mit Silber

2.00 g (6.10 mmol) 20k wurden in 90 ml absol. Methylen-

chlorid gelöst und bei -20°C mit 1.30 g (12.1 mg-Atom) Silber (frisch aus einer alkalischen Silbernitratlösung mit Formalin gefällt) versetzt. Nach 3-stdg. Rühren wurde das ausgefallene 3k zusammen mit überschüssigem Silber abgesaugt und 3k im Soxhlet mit Methylenchlorid extrahiert: Ausbeute: 0.20 g (13 %) 3k.

83) 3k durch Umsetzung von 20k mit Titan(III)-chlorid (s. Versuch 72)

a) 0.75 g (2.3 mmol) 20k wurden in 50 ml absol. Acetonitril suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit 4.0 ml $TiCl_3$-Lösung versetzt. Es bildete sich sofort ein violetter Niederschlag, der nach beendeter Zugabe abgesaugt und mit Methanol gewaschen wurde. Auskochen mit pyridinhaltigem Methanol und anschließend mit Chloroform lieferte nach Abkühlen 0.22 g (38 %) reines 3k.

b) 0.65 g (2.0 mmol) 20k wurden portionsweise in eine Mischung aus 4 ml $TiCl_3$-Lösung und 50 ml Acetonitril eingerührt. Aufarbeitung wie bei Versuch 83a) lieferte 0.18 g (35 %) 3k.

c) Gleichartige Umsetzungen von 20k in methanolischen $TiCl_3$-Lösungen (z.B. 325 mg (1.00 mmol) 20k und 4 ml $TiCl_3$-Lösung in 25 ml Methanol) lieferten Ausbeuten an 3k zwischen 32 und 55 %.

d) 100 mg (0.31 mmol) 20k wurden in 2 ml Titan(III)-chloridlösung portionsweise unter Rühren eingetragen. Aufarbeitung wie unter 83a) ergab 30 mg (38 %) 3k.

84) 3k durch Umsetzung von 20k mit Titantetrachlorid/Lithiumalanat-Reagens nach Lit. 69)

1.30 g (4.0 mmol) 20k wurden,wie in Lit. 69) beschrieben, mit

dem Titantetrachlorid/Lithiumalanat-Reagens in 16 ml absol. THF umgesetzt. Nach 1.5-stdg. Erhitzen wurde 3k abfiltriert.

Ausbeute: 40 mg (4 %) 3k

3k durch Dehydrierung von 92k

85a) Mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon(DDQ)

102 mg (0.20 mmol) 92k' und 23 mg (0.10 mmol) DDQ wurden 1 Stunde in 6 ml siedendem,trockenem Benzol gerührt. Nun wurden zur violetten Lösung 6 ml Methanol hinzugefügt. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 60°C wurden die ausgefallenen 50 mg (49 %) 3k abfiltriert.

b) 102 mg (0.20 mmol) 92k" wurden in 5 ml absol. Benzol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 3 ml einer benzolischen Lösung von 50 mg (0.22 mmol) DDQ versetzt: Sofortige Violettfärbung und Abscheidung eines dunklen Niederschlags. Dieser löste sich nach Zugabe von 20 ml Methanol wieder auf, und nach kurzer Zeit schieden sich 42 mg (41 %) 3k ab.

86) Mit Selendioxid

102 mg (0.20 mmol) 92k' wurden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und mit 11.1 mg (0.10 mmol) Selendioxid versetzt. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich sofort violett, wobei 92k' in Lösung ging, während sich 3k abschied. Nach 30-min. Rühren wurden 53 mg Niederschlag abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Da dieser noch etwas 92k' enthielt,wurde er mit 10 ml Chloroform aufgekocht. Nach dem Abkühlen : 47 mg (46 %) reines 3k.

Kupplungs-Versuche mit 3-Methylthio-1,2-dithiolium-Kationen 60

87) 3-Methylthio-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-methylsulfat 60k ($X=CH_3SO_4$)

1.40 g (4.9 mmol) 8k und 0.70 g (5.5 mmol) Dimethylsulfat wurden in 30 ml absol. Benzol 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Am nächsten Tag wurden 1.0 g (50 %) hellgelbe Nadeln mit Schmp. 154-156°C abgesaugt.

IR: 1360 (1,2-Dithiolium), 1270-1200 cm^{-1} (CH_3SO_4)

$C_{17}H_{16}O_4S_4$ (412.6) Ber. C 49.49 H 3.91 S 31.09
Gef. C 49.30 H 3.86 S 30.83

88) 3-Methylthio-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-tribromid 60k ($X=Br_3$)

0.41 g (1.0 mmol) 60k ($X=CH_3SO_4$) wurden in 10 ml Ethanol gelöst und mit 0.50 g (3.1 mmol) Brom versetzt. Es bildeten sich sofort 0.52 g (96 %) eines gelben Niederschlags. Aus Ethanol: gelbe Nadeln, Schmp. 150-151°C. Sie kristallisieren wieder oberhalb des Schmp. und schmelzen nicht unter 280°C.

IR: 1361 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{16}H_{13}Br_3S_3$ (541.2) Ber. C 35.50 H 2.42 S 17.77
Gef. C 35.58 H 2.45 S 16.50

89) Kupplung von 60k ($X=Br_3$) mit Zink und Brom: 1,2-TTF 3k

0.42 g (0.78 mmol) 60k ($X=Br_3$) wurden in 10 ml Ethanol suspendiert und unter Rühren mit 0.15 g (2.7 mg-Atom) Zinkstaub versetzt. Da keine Reaktion eintrat, wurden 0.08 g (0.50 mmol) Brom zugetropft, wobei sich unter Erwärmung 3k abschied. Nun wurden nochmals nacheinander die gleichen Mengen Zink und Brom zugegeben, dann ausgefallenes 3k und überschüssiges Zink abgesaugt und mit Ethanol ausgewaschen. Aus dem Zink wurden 0.07 g (35.5 %) 3k mit heißem Chloroform herausgelöst.

90) Umsetzung von 60h ($X=CH_3SO_4$) mit Zink:
Bis-(1-methylthio-3-phenyl-1,3-propandithionato)-zink 99

1.68 g (5.0 mmol) 60h ($X=CH_3SO_4$) wurden in 50 ml Methanol unter Erwärmen gelöst, und in die Lösung unter Rühren portionsweise 1.30 g (19.9 mg-Atom) Zinkstaub eingetragen. Aus der sich sofort rötenden Lösung fiel 99 z.T. aus. Nach beendeter Zugabe wurde abfiltriert und 99 mit Methylenchlorid aus dem Zink herausgelöst. Die Extrakte wurden zusammen mit der Reaktionslösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 2 x 10 ml kaltem Methanol gewaschen: 0.90 g (70 %) weinrotes Pulver; aus Hexan/Methylenchlorid : scharlachrote Nadeln, Schmp. 142-144°C.

IR: 1468 (s), 1331 (s), 1248 (s), 943 (s)

UV: ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = ca. 305 (4.1) Schulter, 345 (4.5),
ca. 365 (4.3) Schulter, 455 nm (4.5)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.72 (s; 6H, S-CH_3), 7.2-7.8 (m, 12H)

$C_{20}H_{18}S_6Zn$ (516.1) Ber. C 46.54 H 3.51 S 37.28 Zn 12.67
Gef. C 46.77 H 3.52 S 37.11 Zn 12.29

91) Umsetzung von 60h ($X=CH_3SO_4$) mit $TiCl_3$: 1,2-TTF 3h

3.36 g (10.0 mmol) 60h ($X=CH_3SO_4$) wurden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren mit 15 ml (15 mmol) $TiCl_3$-Lösung (s. Versuch 72) versetzt. Es entstand eine orangerote Lösung in der mittels DC ein oranges Hauptprodukt mit ähnlichem R_F-Wert wie 99 zu beobachten war. Nach 15-min. Rühren wurde mit 200 ml Wasser versetzt und mit 3 x 50 ml Ether ausgeschüttelt. Trocknen der vereinigten Auszüge und Abdampfen lieferte 1.50 g eines roten, übel riechenden Öls. Versuche, daraus das orange Produkt in kristalliner Form zu erhalten, scheiterten. Nach 2 Tagen war das orange Produkt zum größten Teil zersetzt (DC), und es hatte sich eine Vielzahl neuer Produkte gebildet, darunter

Trithion 8h und 1,2-TTF 3h. Letzteres wurde mittels SC (Kieselgel-Schwefelkohlenstoff) aus der am schnellsten laufenden, violetten Zone erhalten: Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in 5 ml Aceton kristallisierte es zusammen mit geringen Mengen einer roten Verbindung aus (zusammen 0.08 g). Umkristallisieren aus Chloroform lieferte 0.05 g (2,8 %) reines 3h.

Weitere Versuche, die Dihydro-TTF 92 zu dehydrieren

92) Umsetzung von 92j mit Selendioxid

386 mg (1.00 mmol) 92j wurden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und tropfenweise mit einer methanolischen Lösung von 56 mg (0.51 mmol) Selendioxid versetzt. Nach 1-stdg. Rühren wurde noch einmal die gleiche Menge Selendioxid hinzugefügt, kurz zum Sieden erhitzt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemp. gerührt. Nun wurde nicht umgesetztes 92j (250 mg/65 %) abfiltriert und die Mutterlauge dünnschichtchromatographisch untersucht. Da unter den ca. 10 verschiedenen Zonen kein Hauptprodukt auszumachen war, wurde nicht weiter aufgearbeitet.

93) Dehydrierungsversuche mit DDQ, Iodosylbenzol, Schwefel und Sauerstoff

a) Dünnschichtchromatographische Untersuchungen der Reaktionslösungen von orientierenden Versuchen, bei denen 92j mit DDQ bzw. mit Iodosylbenzol in verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wurde, zeigten ebenfalls eine Vielfalt von Produkten an, nicht jedoch 3j.

b) Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen der Reaktionslösungen von Versuchen, bei denen 92j 5 Stunden mit elementarem Schwefel in siedendem Benzol bzw. mit Sauerstoff in siedendem Methylenchlorid behandelt wurde, ließen dagegen keine neuen Reaktionsprodukte erkennen.

94) Umsetzung von 92j mit Iod: 1,2-Dithioliumiodid 9j (X=I)

0.15 g (0.4 mmol) 92j wurden in möglichst wenig Methylenchlorid gelöst und mit 0.10 g (0.4 mmol) Iod versetzt. Nun wurde Ether hinzugefügt, wobei zunächst 0.10 g (40 %) 9j als dunkelbrauner Niederschlag ausfielen. Bei weiterer Etherzugabe entstand ein oranger Niederschlag (0.08 g/ 32 %), der identisch mit 9j (X=I) aus Versuch 11) war. Das dunkelbraune Produkt schmilzt schon bei 180-185°C (Zers.). Wahrscheinlich handelt es sich um das Triiodid 9j ($X=I_3$).

95) Umsetzung von 92k" mit Brom: 1,2-Dithiolium-bromid 9k (X=Br)

Zu einer konzentrierten, heißen Lösung von 30 mg (0.06 mmol) 92k" in Chloroform wurde eine Lösung von 10 mg (0.06 mmol) Brom im gleichen Lösungsmittel getropft. Da keine Kristallisation eintrat, wurde das Chloroform abgedampft und der Rückstand mit 1 ml Aceton zum Sieden erhitzt. Es bildeten sich 29 mg (72 %) 9k (X=Br), identisch mit dem Produkt aus Versuch 13).

96) Cis-trans-Isomerisierung von 3h

0.25 g (0.70 mmol) 3h' wurden in heißem Pyridin (ca. 80°C) gelöst. Die primär entstandene violette Lösung verfärbte sich sofort dunkelorangerot. Nachdem alles 3h' in Lösung gegangen war, wurde noch 30 min weitererwärmt, anschließend 3h" mit viel Ethanol praktisch quantitativ ausgefällt: violette Nädelchen mit grünem, metallischem Oberflächenglanz. Sie lösen sich mit rotvioletter Farbe in Schwefelkohlenstoff. Schmp. 179-180°C.

IR (KBr): 1510 (m), 1490 (m), 1443 (m), 1228 (m), 810 (m) cm^{-1}

MS (70 eV): m/e = 356 (2 %, M^+), 324 (100 %, M^+-S), 292 (86 %, M^+-2S), 121 (25 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

UV: s. Abb. 1, S. 81

^{13}C-NMR ([D_5]-Pyridin): δ = 120.34, 121.21, 126.76, 129.17, 129.26, 129.66, 130.01, 133.96, 143.73

$C_{18}H_{12}S_4$ (356.5) Ber. C 60.63 H 3.40 S 35.97
Gef. C 60.84 H 3.43 S 35.80

0.25 g (0.70 mmol) 3h" wurden in 5 ml siedendem Chloroform gelöst. Nach kurzer Zeit schied sich 3h' kristallin ab. Nach Abkühlen: 0.10 g (40 %) 3h'. Durch gezieltes Einengen der Mutterlauge konnte bis zu 90 % 3h' isoliert werden. 3h' bildet violette Nädelchen mit kupferfarbigem Oberflächenglanz und löst sich mit blauvioletter Farbe in Schwefelkohlenstoff. Schmp. 180-181°C.

IR (KBr): 1490 (m), 1443 (m), 1140 (m) cm^{-1}

UV: s. Abb. 1, S. 81

^{1}H-NMR (CS_2): δ = 6.38 (s, 1H), 7.37 (s, 5H)

$C_{18}H_{12}S_4$ (356.5) Ber. C 60.63 H 3.40 S 35.97
Gef. C 60.68 H 3.49 S 35.73

Die bei den Synthesen von 3h erhaltenen Isomerengemische wurden auf diese Weise in eines der gewünschten Isomeren übergeführt.

97) Thermolyse von 3k: Thiophthen 26k

50.8 mg (0.10 mmol) 3k wurden 1 Stunde in 1 ml siedendem absol. Tetralin erhitzt, wobei sich die zunächst violette Lösung gelb färbte. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels

i. Vak. wurde der Rückstand mit 1 ml Aceton ausgekocht, das Rohprodukt (35.5 mg/80 %) aus Chloroform/Methanol umkristallisiert: 20.4 mg (46 %) reines 26k.

Dikationen 106 der 1,2-TTF 3

98) 3-(5-Phenyl-1,2-dithiol-3-ylio)-5-phenyl-1,2-dithiolium-dibromid 106h (X=Br)

60 mg (0.17 mmol) 3h" wurden in 2 ml Chloroform suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von ca. 0.1 g Brom in 3 ml Chloroform versetzt. Es entstand zunächst eine smaragdgrüne Lösung, dann ein orangefarbener Niederschlag. Die Bromzugabe wurde solange fortgesetzt, bis der gesamte Festkörper und die überstehende Lösung orange gefärbt waren. Dann wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton ausgekocht: orangefarbenes Pulver; sintert ab ca. 240°C unter Schwarzfärbung; Schmp. 255-260°C (Zers.); bei schnellem Aufheizen Schmp. 255°C (Zers. unter Gasentwicklung).

IR (KBr): 1460 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{18}H_{12}Br_2S_4$ (516.4) Ber. C 41.87 H 2.34 S 24.84
Gef. C 41.90 H 2.78 S 23.61

Bei einem qualitativen Versuch mit 3h' und Brom in Chloroform wurde das gleiche Produkt erhalten.

99) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-ylio)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-dibromid 106k (X=Br)
(aus 3k und Br_2)

0.51 g (1.0 mmol) 3k wurden in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Rühren langsam mit einer Lösung von 0.20 g (1.2 mmol) Brom in 10 ml CCl_4 versetzt. Es schieden

sich 0.70 g eines gelben Festkörpers ab, der 1 Stunde mit siedendem Aceton behandelt wurde: 0.62 g (93 %) orangerotes Pulver, Schmp. 281°C (Zers.).

IR (KBr): 1375 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

UV ($CHCl_3$): s. Abb. 3, S. 91

$C_{30}H_{20}Br_2S_4$ (668.5) Ber. C 53.88 H 3.02 S 19.19
Gef. C 54.00 H 3.23 S 19.08

100) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-ylio)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-dibromid-dihydrat 106k (X=Br) x 2 H_2O und -tetrabromid 106k (X=Br) x Br_2 (aus 3k und HBr)

100 mg (0.20 mmol) 3k und 0.5 ml (1.5 mmol) 48-proz. wäßrige HBr wurden in 2 ml Eisessig und 1 ml Chloroform 2 Stunden bei 70°C gerührt. 3k löste sich zunächst mit purpurroter Farbe auf, dann entstand eine orangerote Lösung. Mit Bleiacetat-Papier konnte H_2S-Entwicklung nachgewiesen werden. Nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand mit 5 ml Eisessig zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 110 mg eines roten Pulvers abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Nun wurde das rote Pulver zweimal mit je 5 ml Chloroform ausgekocht. Zurück blieben 40 mg (25 %) 106k (X=Br) x Br_2 als orangegelbes Pulver, das sich ab 270°C dunkler färbt und nicht unter 300°C schmilzt.

IR (KBr): 1381 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{30}H_{20}Br_4S_4$ (828.4) Ber. C 43.49 H 2.43 S 15.48
Gef. C 43.25 H 2.84 S 17.12

Die vereinigten Chloroform-Auszüge wurden mit 10 ml Eisessig versetzt und auf dem Dampfbad zur Hälfte eingeengt: 52 mg (38 %) 106k (X=Br) x 2 H_2O als rotes Kristallpulver, das sich ab 270°C zersetzt.

IR (KBr): 1375 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

UV ($CHCl_3$): s. Abb. 3, S. 91

$C_{30}H_{24}Br_2O_2S_4$ (704.6) Ber. C 51.14 H 3.43 S 18.20
Gef. C 50.94 H 3.42 S 18.09

In der Reaktionslösung ließ sich das Thiophthen 26k mittels DC nachweisen.
Bei einem ähnlich durchgeführten Versuch, bei dem allerdings 4 Stunden erhitzt wurde, konnte 26k in 18-proz. Ausbeute isoliert werden.

101) 106k (X=Br) x $2H_2O$ (aus 3k, konz. H_2SO_4 und KBr)

100 mg (0.20 mmol) 3k wurden in 0.5 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Die orange Lösung wurde vorsichtig in eine eiskalte Lösung von 0.7 g (5.9 mmol) Kaliumbromid in 2 ml Wasser gegossen. Der ausgefallene rote Niederschlag (120 mg) wurde mit Acetonitril und Aceton gewaschen und wie bei Versuch 100) weiterverarbeitet: 105 mg (76 %) 106k (X=Br) x 2 H_2O.

102) Umsetzung von 3k mit Iod: $(3k)_2I_7$

51 mg (0.10 mmol) 3k wurden in 100 ml siedendem Chloroform gelöst. Zur noch warmen Lösung wurde eine konzentrierte Lösung von 25.5 mg (0.10 mmol) Iod im gleichen Lösungsmittel getropft. Es fielen sofort 70 mg (73 %) schwarze Nädelchen aus, die mit heißem Chloroform gewaschen wurden: Schmp. 215°C (Zers.).

IR (KBr): 1370 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{60}H_{40}I_7S_4$ (1905.8) Ber. C 37.81 H 2.12 S 13.46
Gef. C 37.97 H 2.56 S 13.62

103) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-ylio)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-octaiodid 106k (X=I) x 3 I_2 (aus 3k und HI)

Zu einer Suspension von 100 mg (0.20 mmol) 3k in 5 ml Chloroform wurden 100 mg (0.52 mmol) 67-proz. Iodwasserstoffsäure, gelöst in 1 ml Eisessig, getropft. Nach 2-stdg. Rühren wurde der Festkörper abgesaugt und mit Methylenchlorid ausgekocht: 70 mg (23 %) schwarze Kristalle, Schmp. ca. 230°C (Zers.; vorher entwickeln sich Ioddämpfe).

IR (KBr): 1370 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{30}H_{20}I_8S_4$ (1523.9) Ber. C 23.64 H 1.32 S 8.42
Gef. C 24.45 H 1.58 S 8.49

104) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-ylio)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-diperchlorat 106k (X=ClO_4) und Diacetonat 106k (X=ClO_4) x 2 CH_3COCH_3 (aus 3k und $AgClO_4$)

100 mg (0.20 mmol) 3k wurden in 50 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren solange tropfenweise mit einer konzentrierten benzolischen Silberperchlorat-Lösung versetzt, bis sich die anfangs violette Lösung orange gefärbt hatte. Nach 15 min wurde das ausgefallene Silber abfiltriert und mit siedendem Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Lösungen wurden i. Vak. eingedampft, der Rückstand aus Aceton umkristallisiert: 130 mg (80 %) schmutziggelbe Kristalle, Deton.-P. 250°C.

IR (KBr): 1698 (C=O), 1375 (1,2-Dithiolium), 1210-1060 cm^{-1} (ClO_4^-)

$C_{36}H_{32}Cl_2O_{10}S_4$ (823.8) Ber. C 52.48 H 3.92
Gef. C 52.95 H 4.31

Bei einem identisch durchgeführten Versuch, bei dem lediglich aus Methylenchlorid statt aus Aceton umkristallisiert wurde, entstanden gelbe Kristalle, Deton.-P. 258°C. Eine Analyse dieser Verbindung war wegen der heftigen Detonation nicht möglich.

IR (KBr): 1375 (1,2-Dithiolium), 1150-1060 cm^{-1} (ClO_4^-)

UV (CH_3CN): s. Abb. 3, S. 91

105) 106k (X=ClO_4) (aus 3k und $HClO_4$)

51 mg (0.10 mmol) 3k wurden zusammen mit 50 mg (0.35 mmol) 70-proz. wäßriger Perchlorsäure in einem Gemisch aus 10 ml Chloroform und 5 ml Eisessig 16 Stunden bei 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 33 mg (47 %) 106k (X=ClO_4) abgesaugt und mit Ether gewaschen, Deton.-P. 262.5°C. Aus der Mutterlauge kristallisierten nach Verdunsten des Chloroforms 5 mg (11 %) Thiophthen 26k.

106) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-ylio)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-ditetrafluoroborat-hemihydrat 106k (X=BF_4) x 1/2 H_2O (aus 3k und $AgBF_4$)

254 mg (0.50 mmol) 3k und 250 mg (1.28 mmol) Silbertetrafluoroborat wurden 10 min in 10 ml Methylenchlorid gerührt bis eine orange Lösung entstanden war, dann mehrmals filtriert, bis das Filtrat klar blieb. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der orangefarbene Rückstand mit Methylenchlorid angerieben und, nachdem er durchkristallisiert war, aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert: 270 mg (75 %) gelbes Kristallpulver, Schmp. 280-282°C (Zers.; ab ca. 270°C Sintern).

IR (KBr): 1374 (1,2-Dithiolium), 1120-1000 cm^{-1} (BF_4^-)

$C_{30}H_{20}B_2F_8S_4$ x 1/2 H_2O (691.3) Ber. C 52.12 H 3.06
Gef. C 51.95 H 3.36

107) 106k ($X=BF_4$) x 1/2 H_2O (aus 3k und HBF_4)

0.51 g (1.0 mmol) 3k und 0.35 g (2.0 mmol) 50-proz. wäßrige Tetrafluorborsäure wurden 1 Tag in einem siedenden Gemisch aus je 10 ml Eisessig, Acetanhydrid und Chloroform gerührt. Danach wurden 0.28 g 106k ($X=BF_4$) abgesaugt. Aus der Mutterlauge kristallisierte nach Abdunsten des Chloroforms ein Gemisch aus 0.09 g 106k ($X=BF_4$) und 0.05 g (11 %) Thiophthen 26k. 106k ($X=BF_4$) wurde durch Lösen in Acetonitril von 26k abgetrennt. Das gesamte 106k ($X=BF_4$) (0.37 g/54 %) wurde durch Lösen in Acetonitril und Ausfällen mit Ether gereinigt: gelbe Nädelchen, Schmp. 283-285°C (Zers.; ab ca. 270°C Sintern).

IR (KBr): 1374 (1,2-Dithiolium), 1120-1000 cm^{-1} (BF_4^-)

$C_{30}H_{20}B_2F_8S_4$ x 1/2 H_2O (691.3) Ber. C 52.12 H 3.06
Gef. C 52.04 H 3.06

108) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-ylio)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-dichlorid-hemihydrat 106k ($X=Cl$) x 1/2 H_2O (aus 3k und HCl)

Eine Suspension von 0.51 g (1.0 mmol) 3k in 25 ml trockenem Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. unter Rühren mit Chlorwasserstoff gesättigt. Während sich 3k mit purpurroter Farbe löste, wurde des öfteren erneut HCl eingeleitet. Nach 3 Tagen waren aus der purpurroten Lösung 0.27 g (46 %) 106k ($X=Cl$) in gelben Prismen ausgefallen, die aus Eisessig umkristallisiert wurden; Schmp. 258-260°C.

IR (KBr): 1383 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{30}H_{20}Cl_2S_4$ x 1/2 H_2O (588.6) Ber. C 61.21 H 3.60 S 21.79
Gef. C 60.99 H 3.69 S 21.90

109) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-ylio)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-bis-trifluoracetat-hydrat 106k ($X=CF_3CO_2$) x H_2O

100 mg (0.20 mmol) 3k wurden in 20 ml Schwefelkohlenstoff mit 40 mg (0.35 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Die violette Suspension wurde 2 Stunden gerührt, dann einen Tag stehengelassen. Da die Lösung über dem Festkörper noch violett war, wurde nocheinmal die gleiche Menge Säure zugesetzt. Der Schwefelkohlenstoff war nun farblos. Es hatten sich 140 mg (94 %) schwarze Kristalle gebildet, die bei 108°C zu sintern beginnen. Bei ca. 200°C erfolgt Farbumschlag nach violett; ab ca. 220°C tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

IR (KBr): 1720-1680 (C=O), 1377 (1,2-Dithiolium), 1210-1120 cm^{-1} (C-O)

$C_{34}H_{22}F_6O_5S_4$ (752.8) Ber. C 54.24 H 2.95
Gef. C 54.36 H 2.97

110) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-ylio)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-tetrachlorocuprat 106k ($X=1/2\ CuCl_4$) (aus 3k und $CuCl_2$ x 2 H_2O)

Aus 150 mg (0.88 mmol) Kupferdichlorid-Dihydrat wurde eine konzentrierte Lösung in Acetonitril bereitet und filtriert. In diese wurden 100 mg 3k eingetragen und solange gerührt, bis sie sich vollständig aufgelöst hatten. Danach wurde der entstandene orange Niederschlag abgesaugt, rasch in Dimethylsulfoxid gelöst und sofort (sonst Zersetzung) filtriert und mit Aceton und Ether wieder ausgefällt: 45 mg (32 %) orange Kristalle, Schmp. ca. 270°C (Zers.).

IR (KBr): 1374 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{30}H_{20}Cl_4CuS_4$ (714.1) Ber. C 50.46 H 2.82 S 17.96
Gef. C 50.07 H 3.07 S 16.78

111) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-ylio)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-ditetrachlorobismutat 106k (X=$BiCl_4$)

0.55 g 115 wurden in 10 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren in eine Suspension von 0.25 g (0.50 mmol) 3k in 20 ml absol. Methylenchlorid getropft. Es bildete sich sofort ein orangefarbener Niederschlag, der nach 30-min. Rühren abgesaugt wurde (0.35 g/58 %). Er konnte aus keinem der üblichen Lösungsmittel umkristallisiert werden. In polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löste er sich unter Zersetzung. Für die Analyse wurden daher 50 mg (0.10 mmol) 3k in 100 ml absol. Methylenchlorid gelöst, filtriert und mit 100 mg (0.20 mmol) 115, gelöst in 3 ml absol. Tetrahydrofuran, versetzt. Nun wurde zum Sieden erhitzt und zur Hälfte eingedampft. Das orange Pulver (70 mg/59 %) wurde mit absol. THF und Methylenchlorid gewaschen. Schmp. 264-266°C (Zers. bei langsamem Aufheizen; ab ca. 240°C Sintern unter Dunkelfärbung). Bei schnellem Aufheizen Schmpp.bis 285°C.

IR (KBr): 1370 cm^{-1} (1,2-Dithiolium)

$C_{30}H_{20}Bi_2Cl_8S_4$ (1206.4) Ber. C 29.87 H 1.67 S 10.63
Gef. C 29.60 H 1.76 S 10.04

112) 3,3'-Diethoxy-4,4',5,5'-tetraphenyl-3,3'-dithiolyl 107a

100 mg 106k (X=Br) wurden in 20 ml Ethanol suspendiert und mit 10 mg (1.3 mmol) Lithiumhydrid versetzt. Während 106k (X=Br) in Lösung ging, fielen 65 mg (73 %) eines hellgelben Niederschlags aus, die nach 10-min. Rühren abgesaugt und aus Ethanol/Benzol umkristallisiert wurden: hellgelbe Blättchen, Schmp. 185-186°C.

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = ca. 275 (4.2) Schulter, 320 (3.9), ca. 380 nm (3.1) Schulter

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.77 (t; 3H, $C\underline{H}_3$), 3.87 (q; 2H,-O-$C\underline{H}_2$-), 7.10 (s; 10H, Aromaten-H)

$C_{34}H_{30}O_2S_4$ (598.8) Ber. C 68.19 H 5.05 S 21.42
Gef. C 68.08 H 4.99 S 21.61

113) Umsetzung von 106k (X=Br) mit Lithiumhydrid: Thiophthen 26k und 1,2-TTF 3k

Eine Suspension von 150 mg (0.22 mmol) 106k (X=Br) und 25 mg (3.15 mmol) Lithiumhydrid in 5 ml absol. Tetrahydrofuran wurden 20 Stunden bei Raumtemp. gerührt und dann 1 Woche stehengelassen. Es hatte sich ein violetter Niederschlag gebildet, der mit Methanol gewaschen wurde. Er erwies sich (DC) als ein Gemisch aus 3k und 26k (65 mg; ca. 60 %).

114) Komproportionierung von 106k (X=Br) und 92k zu 1,2-TTF 3k

51 mg (0.10 mmol) 92k und 67 mg (0.10 mmol) 106k (X=Br) wurden in einem Gemisch aus 10 ml Methanol und 30 ml Methylenchlorid suspendiert und 3 Stunden rückfließend erhitzt. Nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand mit 30 ml Aceton ausgekocht und filtriert: 56 mg (mit 92k vermischtes 3k), aus Benzol umkristallisiert: 29 mg (28.5 %) reines 3k.

115) Reduktion der Salze 106k zu 1,2-TTF 3k

50 mg (0.07 mmol) des bei Versuch 101) entstandenen 106k (X=Br) x 2 H_2O wurden in 5 ml Methylenchlorid mit der gleichen Menge Zinkstaub versetzt und 30 Minuten gerührt. Nun wurde abgesaugt und 3k mit heißem Chloroform aus dem überschüssigen Zink in quantitativer Ausbeute (36 mg) herausgelöst. Mit den Salzen 106k (X=Cl, BF_4, ClO_4, $BiCl_4$) wurde die Reduktion zu 3k mit Zinkstaub in Methylenchlorid bzw.

mit wäßriger $TiCl_3$-Lösung in Methanol qualitativ durchgeführt.

Radikalkationen 108 der 1,2-TTF 3

116a) 3-(5-Phenyl-1,2-dithiol-3-yl)-5-phenyl-1,2-dithiolium-bromid 108h (X=Br)

60 mg (0.17 mmol) 3h", gelöst in 30 ml Chloroform, wurden unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 15 mg (0.19 mmol) Brom in 10 ml Chloroform versetzt, bis die über dem ausgefallenen Festkörper stehende Lösung grün gefärbt war: 71 mg (97 %) schwarze Kristalle mit blaugrünem Oberflächenglanz, die sich bei 209-211°C orange färben, dann sintern und bei ca. 255°C teilweise schmelzen, wobei an die kalten Teile der Schmelzpunktkapillare farblose Kristalle sublimieren.

IR (KBr): 1477 (1,2-Dithiolium), 1408, 1225 cm^{-1}

$C_{18}H_{12}BrS_4$ (436.5) Ber. C 49.53 H 2.77 S 29.39
Gef. C 47.00 H 3.20 S 27.32

Die schlechten Analysenwerte sind vermutlich durch Beimengung des Dikations 106h (X=Br) (geringer Bromüberschuß) bedingt. (Berechnete Werte für 106h (X=Br): C 41.87 H 2.34 S 24.48).

b) Aus 100 mg (0.28 mmol) 3h' in 10 ml Chloroform und 22.5 mg (0.14 mmol) Brom in 2.5 ml Chloroform entstanden in analoger Weise 120 mg (99 %) identisches 108h (X=Br).

Gef. C 50.66 H 2.97

117) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-yl)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-bromid 108k (X=Br)

Analog 116b) wurden 51 mg (0.10 mmol) 3k und 8 mg (0.05 mmol) Brom zur Reaktion gebracht. Es entstand eine purpurrote Lösung, aus der jedoch kein Niederschlag ausfiel. Bei der DC dieser Lösung – mit Benzol als Laufmittel – blieb ein purpurroter Fleck (vermutlich 108k (X=Br)) am Startpunkt hängen. (3k läuft mit Benzol). Beim Einengen der Lösung kristallisierte ein Gemisch aus 3k und 106k (X=Br) aus.

118) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-yl)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-perchlorat 108k (X=ClO_4)

Zu einer Suspension von 254 mg (0.50 mmol) 3k in 50 ml Methylenchlorid wurden langsam 41.5 ml (0.50 mmol) einer Lösung von 250 mg Silberperchlorat in 100 ml Benzol getropft. Nach 10-min. Rühren wurde ausgefallenes Silber abfiltriert und das Filtrat i. Vak. bis auf ca. 10 ml eingedampft: 280 mg (92 %) violettes Pulver, das ab ca. 145°C unter Braunfärbung sintert, sich zwischen 235 und 240°C orange färbt und bei 250°C detoniert.
Für die Analyse wurde folgende Reinigung versucht: 100 mg des Rohproduktes wurden in wenig Acetonitril gelöst. Offenbar trat dabei eine Disproportionierung in 3k und 106k ein. Zunächst wurde von ausgefallenem 3k abfiltriert, dann mit 50 ml Ether versetzt. Es bildeten sich gelbe Nädelchen (106k (X=ClO_4)), die ebenfalls abfiltriert wurden. Nach Zusatz von weiteren 50 ml Ether zur Mutterlauge bildeten sich 10 mg schwarzer Kristalle, Deton.-P. 255°C.

IR (KBr): 1462, 1443, 1374 (1,2-Dithiolium), 1450-1060 cm^{-1} (ClO_4^-)

UV ($CHCl_3$): s. Abb. 3, S. 91

$C_{30}H_{20}ClO_4S_4$ (608.2) Ber. C 59.24 H 3.32
Gef. C 56.88 H 3.49

Offenbar handelte es sich um ein Gemisch aus ca. 75 % 108k

($X=ClO_4$) und ca. 25 % 106k ($X=ClO_4$) (Ber. C 56.91 H 3.18)

119) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-yl)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-tetrafluoroborat 108k ($X=BF_4$)

Eine Suspension von 252 mg (0.49 mmol) 3k in 10 ml trockenem Methylenchlorid wurde 30 Minuten mit 80 mg (0.49 mmol) einer 54-proz. etherischen HBF_4-Lösung bei Raumtemp. gerührt. Nun wurde von wenig ungelöstem 3k abfiltriert und das purpurrote Filtrat mit 30 ml trockenem Ether versetzt. Nach 2 Stunden wurden 180 mg (62 %) kupferfarbene Kristalle abgesaugt, Schmp. 187.5-188°C (Zers.).

IR (KBr): 1445, 1393 (1,2-Dithiolium), 1120-1020 cm^{-1} (BF_4^-)

UV ($CHCl_3$): λ_{max} ($lg\varepsilon$) = 370 (4.0), 515 (3.7), 905 nm (2.9)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): vgl. Text S. 95/96

$C_{30}H_{20}BF_4S_4$ (595.5) Ber. C 60.50 H 3.39
Gef. C 57.78 H 3.88

(Möglicherweise handelt es sich um ein Dihydrat von 108k ($X=BF_4$)).

$C_{30}H_{20}BF_4S_4 \times 2\ H_2O$ (631.6) Ber. C 57.05 H 3.83

120) Umsetzung von 3k mit Fluorsulfonsäuremethylester

254 mg (0.50 mmol) 3k und 114 mg (1.00 mmol) Fluorsulfonsäuremethylester wurden 12 Stunden in 20 ml siedendem Methylenchlorid erwärmt, dann 15 Stunden bei Raumtemp. aufbewahrt. Nun wurden 40 mg flache, orange Spieße abgetrennt (106k, $X=OSO_2F$?) und mit wenig kaltem Methylenchlorid gewaschen; Schmp. 161-163°C (Zers. unter Gasentwicklung).

IR (KBr): 1376 (1,2-Dithiolium), 1240-1160 ($-SO_2-O$), 1060 cm^{-1} (S=O)

Das Filtrat wurde in 50 ml Ether gegossen, der ausgefallene braune Niederschlag noch einmal aus Methylenchlorid/Ether umgefällt: 170 mg (55 %) braunes Pulver, das ab ca. 110°C sintert und dunkler wird. Schmp. ca. 170°C; zwischen 190 und 195°C erfolgt Farbumschlag nach Orange.

IR (KBr): 1376 (1,2-Dithiolium), 1280 cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = ca. 325 (3.9), ca. 380 (3.6) Schultern, 522 (3.9), 880 nm (3.5)

für 112, 113 bzw. 114:

$C_{31}H_{23}FO_3S_5$ (622.8) Ber. C 59.78 H 3.72

für 108k (X=OSO_2F) (607.8) Ber. C 59.28 H 3.32

für 108k (X=OSO_2F) x 1/2 H_2O
(616.8) Ber. C 58.41 H 3.43
Gef. C 58.44 H 3.64

121) Vergebliche Versuche einer Alkylierung von 3k mit Methyliodid

100 mg (0.20 mmol) 3k wurde mit einem großen Überschuß an Methyliodid (ca. 0.5 g/3.5 mmol) 24 Stunden in 5 ml siedendem Methylenchlorid erwärmt. DC der Reaktionslösung ließ keine neuen Produkte erkennen. Deshalb wurde alles Flüchtige i. Vak. abgedampft, der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen und wieder mit 0.5 g Methyliodid 24 Stunden rückfließend erhitzt. Nach Abdampfen alles Flüchtigen und Waschen des Rückstandes mit kaltem Methanol wurde 3k quantitativ zurückerhalten.

Charge-transfer-Komplexe der 1,2-TTF 3

122) 1:1-Addukt aus 3f' und 118:
[3-(Benzo-1,2-dithiol-3-yl)-benzo-1,2-dithiolium-(2,3-dichlor-5,6-dicyanbenzo-semichinon)] 119

Zu einer Lösung von 0.20 g (0.66 mmol) 3f' in 30 ml Schwefelkohlenstoff wurde langsam eine Lösung von 0.15 g 118 in 2 ml Benzol getropft. Es fiel sofort ein schwarzer Niederschlag aus, der nach 30 Minuten abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen wurde: 0.25 g (72 %) schwarzes, amorphes Pulver, Schmp. 159-159.5°C (Zers.)

IR (KBr): 2212 (C≡N), 1575 cm^{-1} (C=O)

$C_{22}H_8Cl_2N_2O_2S_4$ (531.5) Ber. C 49.71 H 1.52 N 5.27 S 24.13
Gef. C 49.48 H 1.57 N 5.59 S 23.39

123) 3-(5-Phenyl-1,2-dithiol-3-yl)-5-phenyl-1,2-dithiolium-tetracyano-chinodimethanid 120

0.10 g (0.28 mmol) 3h' wurden in 30 ml Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von 0.05 g (0.28 mmol) 2 in 10 ml Acetonitril überschichtet. Beim Rühren schied sich an der Phasengrenze 120 ab. Nach 30-min. Rühren wurde abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Der schwarze Rückstand wurde mit Acetonitril gewaschen und zusammen mit dem vorher erhaltenen 120 (zusammen 0.12 g/76 %) aus Acetonitril umkristallisiert: schwarzes, amorphes Pulver, ohne definierten Schmp. Ab ca. 170°C bildet sich eine kobaltblaue Abscheidung an den Wänden der Schmelzpunktkapillare. Das verbleibende Material zersetzt sich nicht unter 300°C.

IR (KBr): 2174 cm^{-1} (C≡N)

$C_{30}H_{16}N_4S_4$ (560.7) Ber. C 64.26 H 2.88 N 9.99
Gef. C 64.52 H 2.72 N 8.35

124) 1:1-Addukt aus 3h und 118:
[3-(5-Phenyl-1,2-dithiol-3-yl)-5-phenyl-1,2-dithiolium-(2,3-dichlor-5,6-dicyanbenzo-semichinon)] 121

Zu 200 mg (0.56 mmol) 3h', gelöst in 50 ml Schwefelkohlenstoff, wurden 127 mg (0.56 mmol) 118 in 3 ml Benzol getropft. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde zweimal mit Ether gewaschen: 320 mg (98 %) dunkelgraues, amorphes Pulver, Schmp. 187-188°C (Zers.)

IR (KBr): 2212 (C≡N), 1546 cm^{-1} (C=O)

$C_{26}H_{12}Cl_2N_2O_2S_4$ (583.6) Ber. C 53.54 H 2.07 N 4.80 S 21.98
Gef. C 53.85 H 1.93 N 4.74 S 19.65

Ein identisch durchgeführter Versuch mit 3h" lieferte das gleiche Produkt in gleicher Ausbeute.

125) 1:1-Addukt aus 3k und 118:
[3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-yl)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-(2,3-dichlor-5,6-dicyanobenzo-semichinon)] 122

0.25 g (0.49 mmol) 3k wurden in 100 ml Schwefelkohlenstoff suspendiert und tropfenweise mit 5 ml einer benzolischen Lösung von 0.11 g (0.48 mmol) 118 versetzt. Nach einer halben Stunde Rühren wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen: 0.32 g (88 %) braun-violettes Pulver.
Für die Analyse wurde eine konzentrierte Schwefelkohlenstoff-Lösung von 3k bereitet und solange tropfenweise mit einer benzolischen Lösung von 118 versetzt, bis die Lösung über dem ausgefallenen 122 farblos war: braun-violettes Pulver ohne definierten Schmp. Zwischen 180 und 190°C verfärbt sich das Produkt grau, bei ca. 210°C sintert es.

IR (KBr): 2208 (C≡N), 1534 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): s. Abb. 4, S. 101

$C_{38}H_{20}Cl_2N_2O_2S_4$ (735.7) Ber. C 62.03 H 2.74 N 3.81 S 17.43
Gef. C 61.59 H 2.82 N 3.75 S 17.37

126) 3-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-yl)-4,5-diphenyl-1,2-dithiolium-tetracyanethenid 123

102 mg (0.20 mmol) 3k und 26 mg (0.20 mmol) 117 wurden 5 Stunden in 20 ml siedendem Schwefelkohlenstoff erwärmt, dann zwei Tage bei Raumtemp. aufbewahrt: 83 mg (65 %) schwarze Nadeln, Schmp. 129.5-131°C (Zers.)

IR (KBr): 2182 (C≡N), 1350 cm^{-1}

UV (CH_2Cl_2): s. Abb. 4, S. 101

$C_{36}H_{20}N_4S_4$ (636.8) Ber. C 67.91 H 3.17 N 8.80 S 20.14
Gef. C 66.85 H 3.09 N 9.04 S 19.73

127) Vergebliche Versuche, 3k mit Verbindungen, die elektrophile Mehrfachbindungen aufweisen, sowie mit "Dipolreagenzien" umzusetzen

a) Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

100 mg (0.20 mmol) 3k und 28 mg (0.20 mmol) Ester wurden 8 Stunden in 30 ml siedendem Methylenchlorid erwärmt. Laut DC waren keine neuen Produkte entstanden. 3k wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit Methanol quantitativ zurückgewonnen.

b) Mit Phenylisothiocyanat

100 mg (0.20 mmol) 3k und 54 mg (0.40 mmol) Phenylsenföl wurden in 10 ml trockenem THF 2 Tage rückfließend erhitzt. Laut DC hatte keine Reaktion stattgefunden. Nun wurde das THF abgedampft und durch 5 ml Phenylsenföl ersetzt. Nach 8-stdg. Erhitzen bei 150°C war eine rote Lösung entstanden.

Nach Abkühlen wurden 75 mg (85 %) Thiophthen 26k abfiltriert.

c) Mit Ethoxycarbonylisothiocyanat

100 mg (0.20 mmol) 3k und 53 mg (0.40 mmol) Senföl wurden 2 Tage in 10 ml siedendem,trockenen Chloroform erhitzt. Wie bei 127a) wurde 3k quantitativ zurückgewonnen.

d) Mit p-Toluolsulfonylisothiocyanat

0.20 g (0.39 mmol) 3k und 0.18 g (0.84 mmol) Senföl wurden zunächst 5 Stunden in 20 ml siedendem Chloroform erhitzt. Da laut DC keine Reaktion stattgefunden hatte, wurde das Chloroform durch Xylol ersetzt. Nach weiterem 10-stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Abkühlen wurden 0.03 g (15 %) 3k abfiltriert. Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Auswaschen des Rückstandes mit Aceton lieferte 0.11 g (74 %) Thiophthen 26k.

e) Mit Phenylisocyanat

100 mg (0.20 mmol) 3k und 48 mg (0.40 mmol) Phenylisocyanat wurden analog 127d) umgesetzt und aufgearbeitet. 3k wurde quantitativ zurückgewonnen.

f) Mit p-Nitrophenylazid

200 mg (0.39 mmol) 3k und 130 mg (0.79 mmol) p-Nitrophenylazid wurden 1 Tag in 20 ml absol. Xylol rückfließend erhitzt. Laut DC war als neues Produkt nur das Thiophthen 26k entstanden.

g) Mit p-Toluolsulfonylazid

Die Umsetzung von 0.10 (0.20 mmol) 3k mit 0.35 g (1.8 mmol) p-Toluolsulfonylazid unter gleichen Bedingungen wie bei 127f) lieferte die gleichen Ergebnisse wie dort.

Umsetzungen der 1,2-TTF 3 mit Schwefel

128) 1,2-TTF 3k und Schwefel: Thiophthen 26k

50 mg (0.10 mmol) 3k und die gleiche Menge (1.56 mg-Atom) Schwefelblüte wurden 16 Stunden in 2 ml siedendem Pyridin erhitzt. Vergleichende DC ließ kein Trithion 6k, wohl aber Thiophthen 26k erkennen.

Ein orientierender Versuch mit Xylol als Lösungsmittel, lieferte nach gleicher Reaktionszeit ein qualitativ gleiches Ergebnis.

129) 1,2-TTF 3h" und Schwefel: Thiophthen 26h und 3,6-Diphenylthieno[3,2-c]-1,2-dithiin 28h

0.25 g (0.70 mmol) 3h" und 0.50 g (15.6 mg-Atom) Schwefelblüte wurden 40 Stunden in 5 ml siedendem Pyridin erhitzt. Die orange-braune Lösung wurde mit 20 ml Wasser versetzt, mit 2n-H_2SO_4 angesäuert und zweimal mit je 20 ml Benzol, dann mit 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen - in denen durch vergleichende DC kein Trithion 6h nachzuweisen war - wurden nach dem Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) aufgetrennt: Aus der ersten, hellgelben Zone wurden 0.50 g Schwefel zurückgewonnen. Dann folgten eine rote, eine dunkelrote und eine orange Zone, die jedoch nicht völlig aufgetrennt waren, weshalb die Eluate vereinigt und nach Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs aus Benzol umkristallisiert wurden: 0.06 g (29 %) Thiophthen 26h. Die Mutterlauge wurde erneut zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert: 0.03 g (13 %) 28h als rote Spieße; unscharfer Schmp. zwischen 140 und 150°C. Die rote Schmelze färbt sich zwischen 235 und 240° gelb und kristallisiert durch. Sie schmilzt dann wieder bei ca. 300°C (Schmp. von 26h: 317-318°C).

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = 335 (4.4), 467 nm (3.6)

MS (70 eV): m/e = 324 (100 %, M^+), 292 (49 %, M^+-S), 247 (8 %, M^+-Ph), 162 (11 %, M/2e$^+$), 121 (13 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 102 (6 %, Ph-C=C-H^+)

$C_{18}H_{12}S_3$ (324.5) Ber. C 66.62 H 3.73 S 29.65
Gef. C 67.36 H 3.79 S 29.76

130) 1,2-TTF 3j und Schwefel: Thiophthen 26j und Trithion 6j

115 mg (0.30 mmol) 3j und 200 mg (6.24 mg-Atom) Schwefelblüte wurden in 5 ml Pyridin 0.5 Stunden bei 100°C erhitzt und dann wie bei 129) aufgearbeitet:

1. Hellgelbe Zone: 195 mg Schwefel
2. Zone: 100 mg rotes Öl. Nach Zugabe von 3 ml Aceton kristallisierten langsam 60 mg (63 %) Thiophthen 6j aus.
3. Zone: 25 mg (19 %) oranges Öl, das nach Zugabe eines Impfkristalles 6j durchkristallisierte.

131) Bi-{[chlor-(4,5-diphenyl-1,2-dithiol-3-yliden)-triphenylphosphin]-rhodium (I)}(?) 129

0.26 g (0.51 mmol) 3k und 1.0 g (1.1 mmol) 127 wurden 5 Stunden in 250 ml siedendem absol. Xylol erhitzt. Nachdem über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt worden war, wurden 0.12 g (18 %) eines dunklen Niederschlags abgetrennt, mit Benzol und Ether gewaschen und aus Chloroform/Petrolether n.s. umkristallisiert: schwarze Nädelchen, Schmp. 264-265°C.

IR (KBr): 1484, 1435, 1095 (cm^{-1})

$C_{66}H_{50}Cl_2P_2Rh_2S_4$ (1310.1)

Ber. C 60.50 H 3.85 Cl 5.41 Rh 15.71 S 9.79
Gef. C 59.81 H 3.75 Cl 5.40 Rh 15.58 S 9.86
Molmasse 1315 und 1321 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

Aus der Mutterlauge fällte Ether ein nicht näher untersuchtes dunkelbraunes, amorphes Material.

132) [Bis-(4,5-diphenyl-1,2-dithiol-3-yliden)-bis-triphenylphosphin]-platin(0) 132 und unbekannte Verbindung 133

0.20 g (0.39 mmol) 3k und 1.0 g (1.6 mmol) 131 wurden 45 Minuten in 15 ml absol. Benzol rückfließend erhitzt. Nach Abkühlen wurden 0.44 g 133 als gelbes Pulver, Schmp. 276-280°C, abfiltriert.

IR (KBr): 1485, 1439, 1095 cm^{-1}

Analyse: Gef. C 58.45 H 3.98 S 3.17

Die Mutterlauge wurde eingedampft und mittels SC (Kieselgel/Benzol) aufgetrennt. Nacheinander wurden eluiert: 1.) 0.15 g Triphenylphosphin, 0.06 g eines gelben Öls, das verworfen wurde und 0.28 g (58 %) 132. Aus Methylenchlorid/Ether: rote Kristalle, Schmp. 239-241°C (Zers.).

IR (KBr): 1479, 1435, 1093 cm^{-1}

$C_{66}H_{50}P_2PtS_4$ (1228.4) Ber. C 64.53 H 4.10 S 10.44
Gef. C 64.59 H 4.18 S 10.16

133) Kreuzungsversuch mit dem 1,2-TTF 3k und dem 4,4'-Diphenyl-1,3-TTF 1b in Anwesenheit von 127

100 mg (0.20 mmol) 3k und 140 mg (0.39 mmol) 1b wurden mit 20 mg (0.015 mmol) 127 3 Stunden in 20 ml absol. Benzol unter absol. Stickstoff rückfließend erhitzt. Nach Abkühlen

kristallisierten 180 mg eines Gemisches (DC) aus 3k und 1b aus. Auch DC der Mutterlauge lieferte keinen Hinweis auf ein Dismutierungsprodukt.

134) Umsetzung von 3k mit Bleitetra-acetat: Thiophthen 26k (orientierender, qualitativer Versuch)

In eine Suspension von ca. 50 mg 3k, in einer Mischung aus 2ml Methylenchlorid und 3 ml Eisessig, wurden in kleinen Portionen ca. 50 mg Bleitetra-acetat eingetragen. Es trat sofort eine Reaktion ein, wobei eine rote Lösung entstand, aus der sich bald Bleisulfid abschied. Nun wurde mit Wasser verdünnt und nach Trennung der Phasen, die wäßrige mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt und nach Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Das nach Versetzen des Rückstandes mit Aceton kristallisierende Produkt wurde als Thiophthen 26k identifiziert.

135) Umsetzung von 3k mit Selendioxid: Tetraphenylthieno [3,2-b]furan 135 (≡ 187f) (orientierender, qualitativer Versuch)

Ca. 30 mg 3k wurden in trockenem Methylenchlorid mit überschüssigem Selendioxid gerührt. Nach 15 Minuten hatte sich 3k aufgelöst. Aus der helíroten Lösung schied sich Selen ab. Nach Abfiltrieren desselben wurde das Filtrat eingedampft und der Rückstand in wenig Aceton aufgenommen. Das auskristallisierende Produkt erwies sich als identisch mit dem in Versuch 184) erhaltenen 187f (Daten s. dort).

136) 2,2'-Bis-(3,4-Diphenyl-2H-thiet-2-yliden) 137 und 3-(3,4-Diphenyl-2H-thiet-2-yliden)-4,5-diphenyl-1,2-dithiol 138

1.00 g (2.0 mmol) 3k und 0.70 g (4.2 mmol) Triethylphosphit wurden 3 Stunden in 25 ml trockenem Benzol rückfließend

erhitzt. Es entstand eine rote Lösung, aus der sich 137 als orangegelber Feststoff (0.49 g) abschied, der nach dem Erkalten abgetrennt wurde. Der Rückstand der eingedampften Mutterlauge wurde mit Methanol ausgekocht. Der zurückbleibende kristalline Feststoff wurde in einem siedenden Gemisch aus 50 ml Cyclohexan/Benzol (1:1) erhitzt. Dabei blieben weitere 0.05 g 137 ungelöst. Ausbeute an 137: 0.54 g (62 %) orangegelbe Kristalle aus Benzol/Chloroform, Schmp. ca. 240°C bei schnellem Aufheizen. Schmelze kristallisiert wieder und schmilzt erneut bei 280-282°C. Bei langsamem Aufheizen beginnt die Umwandlung zu 26k (Entfärbung) ab 236°C ohne Schmelzen. 137 ist nur mäßig löslich in CH_2Cl_2, Chloroform, Benzol und CS_2, in polaren Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

IR (KBr): 1492 (m), 1477 (w), 1441 (m), 825 (s), 755 (s), 700 (s), 688 cm^{-1} (s)

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = ca. 337 (4.5) Schulter, 349 (4.6), ca.362 (4.5) Schulter, 416 nm (4.0)

MS (70 eV): m/e = 444 (100 %, M^+), 121 (11 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$)

$C_{30}H_{20}S_2$ (444.6) Ber. C 81.04 H 4.54 S 14.42
Gef. C 81.32 H 4.65 S 13.99

Die Cyclohexan/Benzol-Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert: 36 mg (3.8 %) rotbraune Nadeln, Schmp. 178-180°C.

IR (KBr): 1506 (m), 1488 (m), 1441 (m), 837 (m), 780 (m), 755 (s), 694 (s)

$C_{30}H_{20}S_3$ (476.7) Ber. C 75.59 H 4.23 S 20.18
Gef. C 76.67 H 4.88 S 19.22

(Werte für ein 80:20-Gemisch von 138: 137:
Ber. C 76.62 H 4.29 S 19.09
Der Versuch, das so gewonnene 138 chromatographisch von 137 zu trennen, mißlang, da es sich auf der Säule (Kieselgel/ Schwefelkohlenstoff) zersetzte.
Bei einem analog durchgeführten Versuch mit Tri-n-butylphosphit wurde 137 in 35-proz. Ausbeute erhalten.
Andererseits wurde mit Triphenylphosphin bei einem analog durchgeführten Versuch nach 10-stdg. Reaktionszeit 3k wieder quantitativ zurückgewonnen.

137) Thermolyse von 137: Thiophthen 26k

100 mg (0.22 mmol) 137 wurden 24 Stunden in siedendem Chlorbenzol erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Methylenchlorid umkristallisiert: 90 mg (90 %) 26k.

3H-1,2-Dithiol-3-thion-S-oxide 10

138) 3H-1,2-Dithiol-3-thion-S-oxid 10a

Zu 0.67g(5.0 mmol) 8a in 20 ml Essigester wurden unter guter Eiskühlung langsam (innerhalb von 20 min) und portionsweise 1.23 g (5.0 mmol) 70-proz. m-Chlorperbenzoesäure gegeben, wobei ein brauner, flockiger, vermutlich polymerer Niederschlag entstand. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde nun durch SC (Kieselgel/ Essigester; Säulendurchmesser: 4 cm; Säulenvolumen: 200 ml) aufgetrennt. Nacheinander wurden aus dem Durchlauf isoliert:
1. (rot): 1.44 g m-Chlorbenzoesäure + nicht umgesetztes Trithion 8a.
2. (rot): 0.35 g (47 %) 10a
10a ist auf der Säule bei Raumtemp. stabil, das Eluat muß jedoch in einem auf -5°C gekühlten, mit Trockenrohr ver-

sehenen Kolben aufgefangen werden. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft, wobei der Kolben mit der Sulfinlösung in Eiswasser taucht:
Leuchtend rote Kristalle, die sich bei Raumtemp. rasch zersetzen. Bei raschem Aufheizen: Zers.-P. 45°C.
Ein weiterer Versuch mit halbem Ansatz ergab eine 48-proz. Ausbeute.
Für die Synthese von 10a erwies sich die geschilderte Durchführungsform den übrigen – für die Herstellung der anderen Sulfine 10 angewendeten – unten beschriebenen Methoden überlegen. Sie dürfte daher auch bei der Synthese der anderen Sulfine zu besseren Ergenissen führen.
10a:

IR (CS_2): 1055 (m), 990 (s) (Sulfin), 859 (s), 780 (w), 720 (w) cm^{-1}

IR (KBr): 1040, 965 (s) (Sulfin),

MS (70 eV): m/e = 150 (100 %, M^+), 134 (100 %, M^+-O), 118 (16 %, M^+-S), 102 68 %, M^+-SO), 76 (63 %, CS_2^+), 69 (74 %, $HC{\equiv}C\text{-}\overset{+}{C}{=}S$), 58 (33 %, $C_2H_2S^+$), 44 (79 %, CS^+)

^1H- und ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): s. Tab.17,S.118

139) 4-Methyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S-oxid 10c

0,74 g (5.0 mmol) 8c wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 1.83 g (7.4 mmol) 70-proz. m-Chlorperbenzoesäure versetzt. Nach einer halben Stunde wurde filtriert und die Lösung an Kieselgel adsorbiert. Nachdem sich das Methylenchlorid verflüchtigt hatte, wurde das adsorbierte Sulfin auf eine Säule (Kieselgel) geschichtet und mit Essigester eluiert:
1. rote Zone: 300 mg 8c + m-Chlorbenzoesäure
2. rote Zone: 400 mg (44 %) 10c

Nach Eindampfen des Essigesters im Vakuum: rote, nadelförmige Kristalle, die ab 65°C unter Gelbfärbung sintern. Zers.-P. 83-84°C bei langsamem, 95°C bei schnellem Aufheizen.

IR (KBr): 893 (s), 988 (s) cm^{-1} (Sulfin)

$C_4H_4OS_3$ (164.3) Ber. C 29.25 H 2.45 S 58.56
Gef. C 29.87 H 2.47 S 57.89

140) 4,5-Dimethyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S-oxid 10d

0.81 g (5.0 mmol) 8d in 20 ml eiskaltem Methylenchlorid wurden langsam mit einer Suspension von 1.23 g (5.0 mmol) m-Chlorperbenzoesäure in 5 ml Methylenchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde nun in wenig Essigester aufgenommen, wobei geringe Mengen eines violetten Festkörpers ungelöst blieben. SC wie bei 138) lieferte 270 mg (30 %) rotes 10d.

IR (KBr): 945 (s) cm^{-1} (Sulfin)

Das Produkt zersetzte sich, bevor es weiter charakterisiert werden konnte.

141) 3H-1,2-Benzodithiol-3-thion-S-oxid 10f

1.84 g (10.0 mmol) 8f wurden in 50 ml Benzol gelöst. Unter Eiskühlung wurde solange 40-proz. Peressigsäure zugetropft, bis das Benzotrithion zum größten Teil abreagiert hatte. Dies wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. (Während das Trithion an Kieselgel in Benzol schnell wandert, bleibt das Sulfin am Startfleck hängen.) Nach beendeter Zugabe wurde noch 10 min gerührt, dann die Lösung eingeengt und an einer Kieselgel-Säule chromatographiert: Zunächst wurde mit

Benzol nicht umgesetztes Trithion eluiert, anschließend das Lösungsmittel aus der Säule gesaugt und die oberste braune Zone (polymere Produkte) vorsichtig herausgeklopft. (Das Kieselgel muß dabei noch leicht feucht sein.) Nun konnte das Sulfin mit Aceton eluiert werden. Eindampfen des Eluats i. Vak. lieferte 0.31 g (15 %) rote Kristalle, Zers.-P. 123-124.5°C. Nur in reinem Zustand und im Kühlschrank längere Zeit lagerfähig.

IR (KBr): 982, 972 (s) cm^{-1} (Sulfin)

$C_7H_4OS_3$ (200.3) Ber. C 41.97 H 2.01
Gef. C 42.31 H 2.15

142) 5-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S-oxid 10h

Ansatz: 4.20 g (20.0 mmol) 8h in 100 ml Benzol

Durchführung: Analog 141)

Das durch SC erhaltene 10h wurde aus Chloroform umkristallisiert: 1.60 g (35 %) dunkelrote Nadeln, Zers.-P. 89°C (ab 51°C Gelbfärbung)

IR (KBr): 982, 972, 962 cm^{-1} (Sulfin)

$C_9H_6OS_3$ (226.3) Ber. C 47.76 H 2.68 S 42.50
Gef. C 47.81 H 2.74 S 42.72

143) 4-Methyl-5-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S-oxid 10j

Ansatz: 1.12 g (5.0 mmol) 8j in 15 ml Benzol

Durchführung: Analog 141)

Das durch SC erhaltene Produkt wurde aus Ethanol/Methylenchlorid umkristallisiert: 0.68 g (57 %) rote Nadeln, Zers.-P. 138°C.

IR (KBr): 945 (s) cm^{-1} (Sulfin)

$C_{10}H_8OS_3$ (240.4) Ber. C 49.98 H 3.36 S 40.03
Gef. C 49.94 H 3.35 S 39.90

144) 4,5-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S-oxid 10k

7.16 g (25.0 mmol) 8k wurden in 80 ml Benzol mit soviel käuflicher 40-proz. Peressigsäure versetzt, bis 8k zum größten Teil abreagiert hatte. (Verfolgung der Reaktion durch DC/Kieselgel/Benzol; vgl. 141)). Nach kurzer Zeit schied sich dunkelrotes 10k ab. Dieses wurde nach 0.5 h abgetrennt.
Die Mutterlauge wurde mit einer gesättigten, methanolischen Lösung von 2.0 g (10.0 mmol) Quecksilber (II)-chlorid versetzt, der ausgefallene gelbe Trithionkomplex nach einer Stunde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. bis auf wenige ml eingeengt, wobei erneut 10k auskristallisierte, welches abfiltriert und mit Methanol gewaschen wurde. Das gesamte 10k wurde dann aus Ethanol/Chloroform umkristallisiert: 5.1-6.0 g (67-78 %). Das auf diese Weise hergestellte 10k enthielt immer noch Spuren von 8k und zeigte bald Zersetzungserscheinungen.
Analysenreines und bei Raumtemperatur mehrere Monate lagerfähiges 10k wurde durch SC (vgl. 141) erhalten. 10k wurde dabei aber mit Methylenchlorid eluiert.
Bei weiteren Ansätzen wurden Ausbeuten bis zu 85 % erzielt. 10k bildet blutrote Nadeln (Ethanol/Chloroform), Zers.-P. 161°C bei langsamem Aufheizen. Bei rascher Heizgeschwindigkeit wurden Zers.-PP.zwischen 174 und 182° gemessen.

IR (KBr): 977, 963 (s) cm^{-1} (Sulfin)

$C_{15}H_{10}OS_3$ (302.4) Ber. C 59.57 H 3.33 S 31.81
Gef. C 59.53 H 3.31 S 31.84

145) Oxidation von 10k mit Peressigsäure zu 9k ($X=HSO_4$)

0.30 g (1.0 mmol) 10k wurden in 10 ml Benzol entsprechend Versuch 12) zu 0.26 g (74 %) 9k ($X=HSO_4$) oxidiert.

146) Thermolysen von 10k

a) Thermolyse von 10k in Tetralin

Versuch 1: 0.61 g (2.0 mmol) 10k wurden in 40 ml absolutem Tetralin gelöst, langsam auf 200°C erhitzt und etwa eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, bis durch DC in der Lösung kein Sulfin mehr nachzuweisen war.
Bei Versuch 2 wurden 0.91 g (3.0 mmol) 10k in 40 ml auf 200°C vorgeheiztes Tetralin eingetragen und ebenfalls weitererhitzt, bis alles 10k zerfallen war.
In beiden Fällen waren Reaktionskolben und Lösungsmittel vor der Reaktion sorgfältig mit absolutem Stickstoff gespült worden; während der Reaktion wurde ständig Stickstoff durch die Reaktionslösung geleitet. Nach beendeter Zersetzung wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, (Siedekapillare, versehen mit Stickstoffballon) und der Rückstand jeweils durch SC (Kieselgel/Benzol) aufgetrennt. (Die Produkte wurden in der Reihenfolge: 26k-8k-21k eluiert)

Ausbeuten: Versuch 1: 370 mg (65 %) 8k
80 mg (15 %) 21k

Versuch 2: Spuren Thiophthen 26k
580 mg (67 %) 8k
220 mg (27 %) 21k

Die Produkte wurden ir-spektroskopisch identifiziert.

b) Trockene Thermolyse von 10k

Ein 50 ml-Schlenkkolben mit 605 mg (2.00 mmol) 10k wurde je

zweimal mit der HV-Pumpe evakuiert und mit absolutem Stickstoff belüftet. Nun wurde auf 200°C erhitzt (1.5 Stunden), wobei ein schwacher Stickstoffstrom (etwa eine Blase pro sec) durch den Kolben geleitet wurde, wodurch die gasförmigen Zersetzungsprodukte in einen mit 25 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid-Lösung und 425 ml Wasser beschickten Meßkolben (500 ml) überführt wurden. Die dabei entstandene Sulfatlösung wurde mit 0.005 m Bariumperchloratlösung titriert (Methode nach SCHÖNINGER):

In zwei 25 ml-Proben wurde gefunden:

	Probe 1	Probe 2
Verbrauch an 0.005 m $Ba(ClO_4)_2$-Lösung:	6.74 ml	6.78 ml
entspricht Schwefeldioxid in der Probe:	2.171 mg	2.158 mg
entspricht Schwefeldioxid insgesamt:	43.42 mg	43.16 mg
Ausbeute:	68 %	67 %

Die festen Zersetzungsprodukte wurden durch SC (Kieselgel/Benzol) aufgetrennt. Nacheinander wurden eluiert:

1.) Spuren 26k
2.) 360 mg 8k (63 %)
3.) 180 mg 21k (33 %)

Versuche, 10k zum 4,5-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S,S-dioxid 14k zu oxidieren

14) Umsetzungen von 10k mit m-Chlorperbenzoesäure (m-CPB)

a) In Methylenchlorid

Zu einer Lösung von 0.61 g (2.0 mmol) 10k in 30 ml absolutem Methylenchlorid wurden 0.50 g (2.0 mmol) 70-proz. m-CPB im gleichen Lösungsmittel getropft. Nach einstdg. Rühren war dünnschichtchromatographisch eine Fülle von

Produkten neben zum größten Teil nicht umgesetztem 10k zu erkennen. Der Ansatz wurde daher verworfen.

b) In Aceton

0.15 g (0.61 mmol) 70-proz. m-CPB in 20 ml Aceton wurden unter Rühren zu einer Lösung von 0.25 g (0.83 mmol) 10k in 20 ml Aceton getropft. Nach kurzer Zeit fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus Ethanol/Ether umgefällt wurde: 100 mg (34 %) hellgelbes Kristallpulver, das an Hand seines IR-Spektrums als das 1,2-Dithiolium-Salz 9k ($X=HSO_4$) identifiziert wurde.

c) In Benzol

0.61 g (2.0 mmol) 10k, gelöst in 30 ml absolutem Benzol, wurden tropfenweise mit 25 ml einer benzolischen Lösung von 0.52 g (2.1 mmol) 70-proz. m-CPB versetzt. Nach etwa einer Stunde hatte sich die Lösung gelb gefärbt und wurde i. Vak. auf die Hälfte des Volumens eingedampft und in 100 ml trockenen Ether eingegossen, wobei 0.25 g eines gelben Pulvers ausfielen. Dieses wurde unter Stickstoff abfiltriert. Obwohl unter Stickstoff aufbewahrt, zersetzte es sich schon nach wenigen Stunden unter Rotfärbung. Beim Versuch, es aus Aceton umzukristallisieren, entstand ein roter Teer, der, mit Aceton extrahiert und aus Methanol/Ether umkristallisiert, 160 mg (34 %) gelbgrüne Kristalle lieferte, die durch ihr IR-Spektrum als 9k ($X=HSO_4$) identifiziert wurden.

148) Umsetzung von 10k mit Blei(IV)-acetat

0.15 g (0.50 mmol) 10k in 20 ml absolutem Chloroform wurden mit 0.22 (0.50 mmol) Bleitetraacetat, gelöst in Chloroform, versetzt. Nach kurzer Zeit entfärbte sich die Lösung und schied einen weißen Niederschlag aus, der abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert: 100 mg (75 %)

1,2-Dithiol-3-on 21k, identisch mit dem aus 8k und Quecksilber (II)-acetat erhaltenen Produkt.

Umsetzung von 10k mit Iodosylbenzol 149

149) In THF mit Zusatz von Aceton: 3-(2-Oxopropyliden)-4,5-diphenyl-3H-1,2-dithiol 151

0.30 g (1.0 mmol) 10k wurden in 10 ml absolutem THF portionsweise und unter kräftigem Rühren mit 0.22 g (1.0 mmol) 149 versetzt. Da die rote Farbe des Sulfins noch nicht verschwunden war, wurde nach und nach noch einmal die gleiche Menge 149 hinzugefügt. Nach 3 Stunden Rühren hatte die Lösung schließlich eine gelbe Farbe und wurde nach Abfiltrieren von wenig nicht umgesetzten 149 i. Vak. eingedampft. Der gelbe, ölige Rückstand wurde mit wenig Aceton versetzt und stehengelassen. (Das DC der acetonischen Lösung zeigte neben geringen Mengen von 8k und 21k ein gelbes Hauptprodukt (150) das mit Benzol als Laufmittel nicht wanderte.) Da nach 2 Tagen keine Kristallisation eingetreten war, wurde erneut ein Dünnschichtchromatogramm der Lösung angefertigt. Es zeigte nun viele verschiedene Zonen, darunter eine stärkere gelbe, mit Benzol langsam laufende. Das gelbe Primärprodukt (150) war jedoch nicht mehr zu erkennen. Die gesamte Reaktionslösung wurde nun durch SC aufgetrennt, wobei aus der langsam laufenden, gelben Zone 20 mg (6.5 %) 151 isoliert wurden. Das Produkt erwies sich als identisch mit dem durch Kondensation von 9k (X=Br) und Aceton hergestellten Präparat:

150) 151 aus 9k (X=Br) und Aceton

Ansatz: 335 mg (1.0 mmol) 9k (X=Br) und 20 ml Aceton

Durchführung: Analog Lit. 126)

Ausbeute: 280 mg (90 %) rotes, kristallines Rohprodukt.
Aus Aceton:
180 mg (58 %) orange Rhomboeder, Schmp. 161-162°C

IR (KBr): 1403 (s) cm^{-1}

$C_{18}H_{14}OS_2$ (310.42) Ber. C 69.64 H 4.55 S 20.66
Gef. C 69.77 H 4.70 S 20.65

151) Umsetzung von 10k mit 149 in Methylenchlorid

Versuch 1:
0.61 g (2.0 mmol) 10k wurden in 25 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und unter Stickstoff 0.44 g (2.00 mmol) 149 in kleinen Portionen hinzugefügt, wobei kräftig gerührt wurde. Zunächst färbte sich die orangerote Lösung dunkler, hellte sich dann aber wieder auf. Schon nach Zugabe von 0.26 g (1.2 mmol) war dünnschichtchromatographisch kein 10k mehr nachzuweisen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde an einer Kieselgelsäule (Benzol) chromatographiert: 1.) 0.15 g (26 %) 8k
2.) 0.15 g (28 %) 21k

Versuch 2: 4,5-Diphenyl-3-sulfinsäure-1,2-dithiolium-hydrogensulfit 153

Zu einer Lösung von 0.30g(1.0 mmol) 10k in 20 ml absolutem Methylenchlorid wurden auf einmal 0.22 g (1.0 mmol) 149 hinzugefügt. Nach 10-min. Rühren wurde in 100 ml trockenen Ether filtriert, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel, der unter Stickstoff abgesaugt und mit Ether gewaschen wurde: 80 mg (20 %) gelbes Pulver, Schmp. ca. 45°C (Zers.).
153 zersetzt sich an der Luft. Unter den Zersetzungsprodukten lassen sich mittels DC 8k und 21k nachweisen.

IR (KBr): 1364 (s) (1,2-Dithiolium), 1260-1150 (s), 1055 (s) cm^{-1} (S=O)

MS (70 eV, 190°C): m/e = 508 (1 %, $\underline{3k}^+$), 286 (16 %, $\underline{8k}^+$), 270 (50 %, $\underline{21k}^+$), 254 (2 %, 152), 178 (100 %, Tolan)

MS (70 eV, 75°C): m/e = 286 (100 %, $\underline{8k}^+$), 270 (35 %, $\underline{21k}^+$), 254 (15 %, 152), 178 (35 %, Tolan)

$C_{15}H_{12}O_5S_4$ (400.51) Ber. C 44.98 H 3.02 S 32.02
Gef. C 44.70 H 3.66 S 31.78

Vergebliche Versuche zur Herstellung von 4,5-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S-(N-tosyl)-sulfoximid 156

152) 4,5-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion-S-(N-tosyl)-sulfimid 155

Zu einer Lösung von 1.40g(4.9 mmol) 8k in 50 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren langsam 1.40 g (5.0 mmol) Chloramin T+3 H_2O in Portionen zugegeben und eine Stunde gerührt. Nach Abtrennen des ausgefallenen Natriumchlorids und Eindampfen wurde der Rückstand aus Chloroform/Benzol umkristallisiert: 1.87 g (84 %) orangerote Nadeln, Schmp. 134.5-135.5°C.

IR (KBr): 1277 (s), 1135 (s) (S=O), 928 (s) (S=N?) cm^{-1}

UV (Ethanol): λ_{max}(lgε) = 450 (4.1), 325 (3.9)

$C_{22}H_{17}O_2NS_4$ (455.6) Ber. C 57.99 H 3.76 N 3.08 S 28.15
Gef. C 58.08 H 3.96 N 3.08 S 27.82

Bei der Umsetzung von 0.57 g (2.0 mmol) 8k mit 0.60 g (2.1 mmol) Chloramin T in Methanol analog Lit. 127) ent-

standen nur 0.55 g (61 %) 155. Wie eine DC zeigte, zersetzt sich bereits gebildetes 155 mit zunehmender Reaktionsdauer wieder.

153) Umsetzung von 10k mit Chloramin T: 4,5-Diphenyl-3H-1,2-dithiol-3-(N-tosyl)-imid 158

a) In Aceton:

Zu einer Lösung von 0.60 g (2.0 mmol) 10k in 20 ml absolutem Aceton wurden unter Rühren 0.45 g (2.0 mmol) wasserfreies Chloramin T[161], gelöst in 5 ml absol. Aceton, zugetropft. Unter Dunkelfärbung der Lösung fiel Natriumchlorid aus. Da das DC eine Fülle von Produkten ohne ein erkennbares Hauptprodukt anzeigte, wurde der Ansatz nicht weiter aufgearbeitet.

b) In Methylenchlorid:

0.61 g (2.0 mmol) 10k und 0.45 g (2.0 mmol) wasserfreies Chloramin T[161] wurden 3 h bei Raumtemp. in 25 ml absol. Methylenchlorid gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde durch SC (Kieselgel/Benzol) aufgearbeitet. Nacheinander wurden eluiert:

1.) 0.07 g (12 %) 8k
2.) 0.11 g (20 %) 21k
3.) 0.55 g (65 %) 158; nach IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt identisch mit dem aus 8k und N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid gewonnenen Produkt:

154) 158 aus 8k und N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid 157

Ansatz: 0.86 g (3.0 mmol) 8k und 0.65 g (3.0 mmol) 157

Durchführung: Analog Lit. 128); statt Chloroform wurde jedoch Benzol als Lösungsmittel verwendet, da die Reaktion in Chloroform sehr langsam abläuft.

Ausbeute: 0.56 g (65 %) 8k zurück
0.40 g (31 %) 158, hellgelbe Säulen (Aceton), Schmp. 172-173.5°C

IR (KBr): 1460, 1440 (s) (C=N), 1305, 1288 (s), 1143 cm^{-1} (S=O)

$C_{22}H_{17}NO_2S_4$ (423.6) Ber. C 62.38 H 4.05 N 3.31 S 22.71
Gef. C 63.66 H 4.02 N 3.08 S 23.05

Eine weitere Umsetzung von 0.30 g (1.05 mmol) 8k mit 0.35 g (1.6 mmol) N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid in Chlorbenzol als Lösungsmittel lieferte 0.26 g (59 %) 158 und 0.10 g (33 %) 8k zurück.

155) 158 aus 10k und N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid 157

0.91 g (3.0 mmol) 10k und 0.70 g (3.2 mmol) 157 wurden 8 Stunden in 60 ml absol. Benzol rückfließend gekocht. Nach Einengen wurde an Kieselgel/Benzol säulenchromatographiert:

1.) 0.40 g (46 %) 8k
2.) 0.39 g (31 %) 158

156) Umsetzung von 155 mit m-Chlor-perbenzoesäure: unbekannte Verbindung 159

0.95 g (2.2 mmol) 155, gelöst in 30 ml absol. Benzol, wurden tropfenweise mit 20 ml einer benzolischen Lösung von 0.90 g m-Chlor-perbenzoesäure versetzt, bis die anfangs rote Lösung goldgelb gefärbt war. Nun wurde auf die Hälfte des Volumens eingeengt und mit 50 ml trockenem Ether versetzt. Der sofort ausfallende, gelbe Niederschlag wurde unter Stickstoff abgesaugt und mit Ether gewaschen: 0.64 g gelbes Pulver, Zers. ab ca. 50°C.

IR (KBr): 3390 (s) (OH), 1366 (s) (1,2-Dithiolium), 1220, 1160 (s) (S=O)

Gef. C 48.95 H 3.87 N 1.82 S 24.93

Diese Werte passen z.B. für folgende Summenformeln:

$C_{32}H_{30}NO_{10}S_6$ (781.0) Ber. C 49.21 H 3.87 N 1.79 S 24.64

$C_{32}H_{30}ClNO_8S_6$ (784.4) Ber. C 48.99 H 3.85 N 1.79 S 24.53

Diese lassen sich jedoch mit keiner Struktur vereinbaren, die man nach den eingesetzten Verbindungen erwarten könnte. Eine negative BEILSTEIN-Probe bei 159 stellt die zweite Summenformel in Frage.

157) 4,5-Dimethoxycarbonyl-2-(1,2-diphenyl-1-thioxo-2-ethyliden)-1,3-dithiol 163a

0.29 g (1.0 mmol) 8k und 0.14 g (1.0 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester wurden 2 Stunden in 20 ml siedendem Benzol erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert: 0.11 g (26 %) schwarz-olive Kristalle, Schmp. 152-155°C.

IR (KBr): 1730 (s) (C=O), 1250 (s) cm^{-1} (C-O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = 262 (4.1), 336 (3.6), 464 (4.2), 589 nm (2.5), s. auch Abb. 5, S.138

$C_{21}H_{16}O_4S_3$ (428.5) Ber. C 58.58 H 3.76 S 22.45
Gef. C 59.15 H 3.91 S 22.63

158) 4,5-Diethoxycarbonyl-2-(1,2-diphenyl-1-thioxo-2-ethyliden)-1,3-dithiol 163b

Ansatz: 0.29 g (1.0 mmol) 8k

0.18 g (1.1 mmol) Acetylendicarbonsäurediethylester; 3.5 h in 30 ml siedendem Chloroform

Durchführung: Analog 157)

Ausbeute: 0.40 g (88 %); dunkelolivgrüne Blättchen (Cyclohexan), Schmp. 160-161°C

IR (KBr): 1730, 1715 (s) (C=O), 1240 (s) cm^{-1} (C-O)

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = 260 (4.2), 335 (3.8), 466 (4.3), 587 nm (2.8)

$C_{23}H_{20}O_4S_3$ (456.6) Ber. C 60.50 H 4.41 S 21.07
Gef. C 60.05 H 4.33 S 20.78

Umsetzungen von 10k mit Acetylendicarbonsäureestern

159) 10k und Acetylendicarbonsäuredimethylester 162a in Benzol

0.30 g (1.0 mmol) 10k und 0.20 g (1,4 mmol) 162a wurden 24 Stunden in siedendem Benzol erhitzt. Nach einer DC-Untersuchung der Lösung waren keine neuen Produkte entstanden.

160) 10k und Acetylendicarbonsäurediethylester 162b in Chloroform: unbekannte Verbindung 164

3.02 g (10.0 mmol) 10k und 1.92 g (1.80 ml ≙ 11.3 mmol) 162b wurden 4 Stunden in 50 ml siedendem Chloroform+) erhitzt. Im DC (Kieselgel-Benzol) waren eine schneller wandernde dunkelolive und eine langsam wandernde gelbe Zone zu er-

+) Da kein frisch absolutiertes Chloroform verwendet wurde, ist es möglich, daß die Reaktion durch Verunreinigungen des Chloroforms katalysiert wurde. Ob 10k mit 162b in absolutem Chloroform reagiert, wurde nicht geprüft.

kennen. Nach Eindampfen i. Vak. verblieb ein teilweise kristallines, dunkelolives Öl. Nach mehrmaligem Umkristallisieren sowohl aus Ether wie Cyclohexan: 1.37 g (31 %) goldgelbe Blättchen, Schmp. 120.5-121°C (aus Cyclohexan).

IR (KBr): 1730, 1720, 1710 (s) (C=O), 1325-1230 (s) cm^{-1} (C-O)

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = 263 (4.0), 397 nm (4.3)

MS (70 eV): m/e = 440 (25 %, M^+), 262 (8 %, M^+-Tolan), 149 (15 %, Ph-(CO)-$\overset{+}{C}$=S), 121 (6 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 105 (100 %, Ph-$\overset{+}{C}$=O)

$C_{23}H_{20}O_5S_2$ (440.5) Ber. C 62.71 H 4.58 S 14.55
Gef. C 62.83 H 4.60 S 14.67

161) 4-Diethylamino-5-methyl-2-(1,2-diphenyl-1-thioxo-2-ethyliden)-1,3-dithiol 169

0.86 (3.0 mmol) Trithion 8k wurden in 20 ml siedendem, absol. THF tropfenweise mit einer Lösung von 0.36 g (3.2 mmol) 165 in 6 ml THF versetzt und 4 Stunden gerührt. Da 8k noch nicht völlig abreagiert hatte, wurden weitere 0.20 g Inamin zugesetzt und nochmals 4 Stunden gerührt. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgedampft und der ölige Rückstand mit 2 ml Aceton behandelt: 1.00 g schwarzbraune Kristalle; aus Aceton: 0.80 g (67 %) grünschwarze, metallisch glänzende Kristalle, Schmp. 133-134°C (ab 120°C Sintern).

IR (KBr): 1346 (s) cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): s. Abb. 5, S. 138

$C_{22}H_{23}NS_3$ (397.6) Ber. C 66.46 H 5.83 N 3.52 S 24.19
Gef. C 66.53 H 5.91 N 3.55 S 24.78

162) 2-(4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-yliden)-N,N-diethyl-propionsäure-thioamid-S-oxid 170

Zu 1.51 g (5.0 mmol) 10k, gelöst in 100 ml absol. Methylenchlorid, wurden unter Stickstoff bei 40°C - 0.55 g (5.0 mmol) 1-Diethylamino-1-propin in 7 ml THF getropft, wobei sich die Lösung braunrot verfärbte. Da 10k (laut DC) noch nicht vollständig abreagiert hatte, wurden weitere 0.09 g (0.8 mmol) Inamin (in 1 ml THF) zugetropft. Zur völligen Abreaktion von 10k wurde bei Raumtemp. über Nacht gerührt und nach Abdampfen alles Flüchtigen der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Methylenchlorid aufgetrennt. Nachdem ein schnell wandernder Vorlauf (0.68 g, in dem sich neben verschiedenen anderen, nicht identifizierten Produkten auch das Trithion 8k befand) abgetrennt worden war, wurden aus der längsten, orangegelben Fraktion 1.24 g (60 %) 170 als gelbes Öl isoliert. Beim Versuch, es mit Petrolether/Methylenchlorid kristallin zu erhalten, zersetzte es sich über Nacht unter Grünfärbung. Ein zweiter, identischer Ansatz lieferte nach Versetzen des durch SC erhaltenen gelben Öls mit Ether 0.92 g (45 %) orangegelbe Nadeln, Schmp. 109-109.5°C (Zers.).
Spektroskopische Daten: s. Seite 140

$C_{22}H_{23}NOS_3$ (413.6) Ber. C 63.88 H 5.60 N 3.39 S 23.87
Gef. C 64.17 H 5.57 N 3.34 S 23.66
Molmasse 414 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

163) Umsetzung von 170 mit Triphenylphosphin: Di-(2-methyl-4,5-diphenyl-thien-3-yl)-disulfid 171

414 mg (1.00 mmol) 170 und 262 mg (1.00 mmol) Triphenylphosphin wurden 2 Stunden bei 100°C in 10 ml absol., mit Stickstoff gespültem Xylol gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in wenig siedendem Aceton gelöst und heiß filtriert. Beim Abkühlen

kristallisierte 171 aus. Aus der Mutterlauge noch weiteres Produkt, insgesamt 230 mg (82 %). Aus Aceton: hellgelbe Würfel, Schmp. 167.5-168°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): = 2.32 (s; 3H, $C\underline{H}_3$), 6.8-7.2 (m; 10H, Aromaten-H)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}($lg\varepsilon$) = ca. 260 (4.5), ca. 287 nm (4.4) (Schultern)

MS (70eV): m/e = 562 (100 %, M^+), 282 (85 %, M/2 + H^+) 266 (25 %, (M^+/2)-CH_3), 248 (18 %, 282-H_2S), 121 (10 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{34}H_{26}S_4$ (562.8) Ber. C 72.55 H 4.66 S 22.78
Gef. C 72.66 H 4.68 S 22.69

164) Thermolyse von 170: N,N-Diethylcarbamoyl-(2-methyl-4,5-diphenyl-3-thienyl)-disulfid 172, S-(2-Methyl-4,5-diphenyl-3-thienyl)-2-methyl-4,5-diphenyl-thiophen-3-thiosulfonat 173 und 171

414 mg (1.00 mmol) 170 wurden 3 h in 10 ml absol. Xylol bei 100°C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (Benzol) chromatographiert. Nacheinander wurden isoliert:

1.) 60 mg (21 %) 171 als gelbes Öl, das nach Verreiben mit Aceton durchkristallisierte.
2.) 30 mg (10 %) 173 als gelbes Öl, das nach Verreiben mit Ether schwach gelbe Nadeln, Schmp. 167-168°C, bildete.

IR (KBr): 1140 (s), 1310 (s) cm^{-1} (S=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}($lg\varepsilon$) = 274 nm (4.3)

MS (70 eV): m/e = 594 (28 %, M^+), 297 (21 %, $M^+/2e$), 281 (35 %, 177), 250 (100 %, (177-S+H), 234 (27 %, 250-CH_4) 76 (77 %, SO_2^+ bzw. S_2^+)

Wegen der geringen Ausbeute, keine Analyse.

3.) 260 mg (63 %) 171 als gelbes Öl, das beim Verreiben mit niedrigsiedendem Petrolether durchkristallisierte. Aus dem gleichen Lösungsmittel: farblose Spieße, Schmp. 117-118°C.

IR (KBr): 1664 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = 286 nm (4.1)

MS (70 eV): m/e = 413 (32 %, M^+), 281 (7 %, 177), 121 (2 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$), 100 (100 %, $O=\overset{+}{C}-N(Et)_2$)

$C_{22}H_{23}NOS_3$ (413.6) Ber. C 63.88 H 5.60 N 3.38 S 23.26
Gef. C 63.58 H 5.57 N 2.97 S 23.43

165) Umsetzung von 10k mit Ethylvinylether

302 mg (1.00 mmol) 10k wurden 10 Tage in 25 ml (ca. 0.3 mmol) Ethyl-vinylether und 10 ml Methylenchlorid rückfließend erwärmt. Laut DC war in geringen Mengen Trithion 8k entstanden. Durch Abdampfen alles Flüchtigen i. Vak. und Umkristallisieren (Ethanol-Chloroform) des Rückstands wurden 260 mg (86 %) 10k zurückgewonnen.

166) Umsetzung von 10k mit Morpholino-cyclohexen 44: Trithion 8k, 1,2-Dithiolon 21k, 1,2-Dithiol-Verbindung 57 und Tricyclus 54

1.80 g (5.95 mmol) 3k und 1.00 g (5.98 mmol) 44 [154] wurden 20 Stunden in 40 ml siedendem Chlorbenzol erhitzt, wobei sich am Rückflußkühler farblose Nadeln (wenige mg) abschie-

den, die an Luft langsam zerflossen:

IR (KBr): 1090-1200 cm^{-1} (S=O)

MS (70 eV): m/e = 256 (7 %, S_8^+), 87 (100 %, Morpholin), 64 (80 %, SO_2^+ bzw. S_2^+)

Nach Abdampfen des Chlorbenzols i. Vak. wurde säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) aufgearbeitet. Nacheinander wurden eluiert:

1.) (orangerot) 0.85 g (50 %) 8k
2.) (hellgelb) wenig mg 21k
3.) (hellgelb) 0.25 g (10 %) 54
4.) (gelborange) 0.10 g (5 %) 57

Umsetzungen von 10k mit Metallchloriden (qualitative Versuche)

167) Mit Kupfer(II)-chlorid

0.15 g (0.50 mmol) 10k, gelöst in 6 ml Methylenchlorid, wurden mit 1 ml einer methanolischen Lösung von 45 mg (0.26 mmol) $CuCl_2 \times 2H_2O$ versetzt. Die sich dunkelrot färbende Lösung wurde 3 Stunden gerührt, dann mit 20 ml Ether versetzt und über Nacht stehengelassen. Die gebildeten blauschwarzen Nadeln waren mit denen identisch, die sich unter gleichen Bedingungen aus Trithion 8k und Kupfer(II)-chlorid gebildet hatten.

168) Mit Eisen(III)-chlorid

Eine Suspension von 40 mg (0.25 mmol) wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 10 ml absol. Chloroform wurde mit 0.15 g (0.50 mmol) 10k, gelöst im gleichen Solvens, versetzt. Weitere Durchführung wie bei 167) lieferte braune Nadeln, die sich auf gleiche Weise aus Trithion 8k und Eisen(III)-

chlorid herstellen ließen.

169) Mit Zink(II)- und Quecksilber(II)-chlorid

Bei analog 167) durchgeführten Umsetzungen von 10k mit Zink(II)- und Quecksilber(II)-chlorid war keine Reaktion zu beobachten.

170) Mit Zinn(IV)-chlorid: Verbindung 183

Zu einer konzentrierten Lösung von 0.60 g (1.98 mmol) 10k in Methylenchlorid wurden 0.26 g (1.00 mmol) Zinn(IV)-chlorid gegeben. Nach kurzem Stehen bildete sich ein hellgelber Niederschlag, der abgetrennt wurde. Die Methylenchlorid-Lösung wurde in 200 ml Ether gegossen: insgesamt 0.75 g (87 %) gelbe Mikrokristalle, Zers. ab 140°C.

IR (KBr): 1351 cm^{-1} (s)

$C_{30}H_{20}Cl_4O_2S_6Sn$ (865.3) Ber. C 41.64 H 2.33 S 22.23
Gef. C 40.31 H 2.62 S 21.52
(für Dihydrat $C_{30}H_{20}Cl_4O_2S_6Sn \times 2H_2O$
Ber. C 40.42 H 2.71 S 21.58)

Beim Versuch, das Produkt aus siedendem Alkohol umzukristallisieren, entstand wieder 10k.

171) Mit Antimon(V)-chlorid

Zu einer Lösung von 0.61 g (2.0 mmol) 10k in 50 ml absol. Methylenchlorid wurden unter Rühren 0.30 g (1.0 mmol) Antimon(V)-chlorid getropft. Die sich sofort braun färbende Lösung wurde noch 30 Minuten gerührt, dann in 100 ml Ether gegossen. Zunächst fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich nach Eingießen der gesamten Lösung bräunlich färbte und verklebte. Nach Abdekantieren wurde in Methylenchlorid gelöst. Beim langsamen Abdunsten des Lösungsmittels blieb

ein braunes Harz zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

172) Umsetzung von 10k mit Tetrakis-triphenylphosphin-platin (0) 131: Komplex 184

In einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr wurde eine Lösung von 302 mg (1.00 mmol) 10k in 20 ml absol. Methylenchlorid gründlich mit absol. Stickstoff gespült. Dazu wurden 1.25 g (1.00 mmol) 131, gelöst in 40 ml absol. Methylenchlorid, getropft. Da laut DC noch etwas 10k nicht umgesetzt war, wurden noch weitere 0.10 g (0.08 mmol) 131 zugesetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde an einer Kieselgelsäule aufgearbeitet: Zunächst wurden mit Methylenchlorid 0.32 g (61 %) Triphenylphosphin eluiert, dann mit Essigester 0.93g(78 %) 184 als rotes Pulver. Reinigung durch Einbringen einer konzentrierten Methylenchlorid-Lösung in das doppelte Volumen Essigester: rotes,feinkristallines Pulver, Schmp. 173-175°C (Zers.).

IR (KBr): 1730 (m) (C=O), 1480 (s), 1437 (s) 1095 cm^{-1}

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.23 (t), 2.07 (s), 4.17 (q) ppm (Essigester) und
δ = 5.30 ppm (Methylenchlorid)

$C_{56}H_{50}Cl_2O_3P_2PtS_3$ (1195.0) Ber. C 56.28 H 4.22
Gef. C 57.04 H 4.20

173) Umsetzung von 10k mit Kaliumhydroxid: Trithion 8k

0.30 g (1.0 mmol) 10k, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, wurden mit überschüssiger (ca. 1 g KOH/ca. 18 mmol) konzentrierter, methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung versetzt und 2 Stunden gerührt. Nach Eindampfen wurde säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) aufgearbeitet: Aus der längsten,

orangeroten Zone: 0.23 g (81 %) Trithion 8k.

Umsetzungen von Cyclopropenonen und Cyclopropenon-Derivaten mit 1,2-Dithiol- und Isothiazol-Verbindungen

Umsetzungen von Diphenylcyclopropenthion 27a mit 1,2-Trithionen 8

174) Umsetzung von 27a mit 4,5-Diphenyl-1,2-trithion 8k: Thiophthen 26k und 3,4,6,7-Tetraphenylthieno[3,2-c]-1,2-dithiin 28a

a) 286 mg (1.00 mmol) 8k und 222 mg (1.00 mmol) 27a wurden unter Lichtausschluß 20 Stunden in 5 ml siedendem absol. Benzol erhitzt. Nach Abkühlen wurden 70 mg 28a in Form von ziegelroten, verfilzten Nädelchen erhalten. Die Mutterlauge wurde nach Eindampfen i. Vak. der SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) unterworfen. Nacheinander wurden eluiert:

1.) (farblos) 10 mg 26k (laut DC mit etwas Schwefel verunreinigt)
2.) (hellorange) 40 mg eines Gemisches aus 26k und 28a (DC) (1. und 2. zusammen ca. 10 %)
3.) (orange) 40 mg 28a (zusammen mit dem aus der Reaktionslösung auskristallisierten: 110 mg (23%)
4.) (orangerot) 210 mg (73 %) 8k zurück

b) Bei einem zweiten Versuch wurden je 1.00 mmol 8k und 27a 1 Tag in 5 ml absol. siedendem Xylol bei 130°C erhitzt. Dann wurde ein weiteres mmol 27a hinzugefügt und noch einen Tag erhitzt. Nach Abkühlen: 160 mg 28a; aus Schwefelkohlenstoff: 100 mg ziegelrote, verfilzte Nädelchen, Schmp. 228-230°C (Zers. und Entfärbung); nach der Zers. erfolgt wieder Kristallisation und hierauf erneutes Schmelzen ab 280°C (Schmp. von 26k 286-286.5°C).

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = 318 (4.1), 455 nm (3.5). Die langwellige Bande verschwindet beim Belichten.

MS (70 eV): m/e = 476 (34 %, M^+), 444 (100 %, M^+-S), 217 (17 %), 178 (10 %, Tolan$^+$), 121 (Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{30}H_{20}S_3$ (476.7) Ber. C 75.59 H 4.23 S 20.18
Gef. C 74.46 H 4.29 S 21.49

Aufarbeitung der xylolischen Reaktionslösung und der Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge vom Umkristallisieren wie bei 174a) lieferte 140 mg eines Gemisches aus Schwefel, 26k und 28a, 80 mg reines 28a und 220 mg (77 %) Trithion 8k zurück.

175) Umsetzung von 27a mit katalytischen Mengen 8k

222 mg (1.00 mmol) 27a und 20 mg (0.07 mmol) 8k wurden 2 Tage in 5 ml Xylol bei 80°C gerührt und dann wie bei 174a) aufgearbeitet:
1.) 20 mg (9 %) Thiophthen 26k
2.) 40 mh (ca. 18 %) 26k + 28a
3.) 40 mg (17 %) 28a
4.) 20 mg (100 %) Trithion 8k
(Die Ausbeuten von 1.-3. beziehen sich auf eingesetztes 27a.)

176) In zwei qualitativen Versuchen wurden je 20 mg 27a wie bei 174a) einmal mit und einmal ohne Trithion 8k in Benzol erhitzt. Der dünnschichtchromatographische Vergleich der Reaktionslösungen ließ nur im ersten Fall die Entstehung von 26k erkennen.

177) 80 mg (laut DC) schwefelfreies 28a wurden in Benzol gelöst, mit der gleichen Menge Aceton versetzt und am Tageslicht stehengelassen. Nach 5 Stunden hatte sich die rote Lösung entfärbt. Mittels DC wurde in der Lösung Schwefel

und Thiophthen 26k nachgewiesen.

178) Umsetzung von 27a mit 4-Methyl-5-phenyl-1,2-trithion 8j: Trithion 8k, Thiophthen 26k und 3-Methyl-2,5,6-triphenylthieno [3,2-b]thiophen 185

224 mg (1.00 mmol) 8j und 450 mg (2.02 mmol) 27a wurden 7.5 Stunden in 3 ml absol., siedendem Benzol erhitzt und wie bei 174a) aufgearbeitet:
1.) (orange) 120 mg
2.) (orange) 40 mg
3.) (orange) 170 mg (76 %) Trithion 8j zurück
4.) (orange) 70 mg (24 %) Trithion 8k

Die 1. und 2. Fraktion erwiesen sich(laut DC)als nicht einheitlich. Sie enthielten neben den orange-farbenen Substanzen (1,2-Dithiine?) noch die beiden Thiophthene 26k und 185. Sie wurden daher vereinigt, in Benzol gelöst und mit der gleichen Menge Aceton versetzt. Nach einstdg. Stehen am Licht hatte sich die Lösung entfärbt und wurde nach Eindampfen erneut der SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff; Säulenlänge:1 m; Durchmesser: 4 cm) unterworfen:
1.) 60 mg (16 %) 185
2.) 100 mg (22 %) 26k

185 aus Aceton/Methylenchlorid: farblose Nadeln, Schmp. 202.5-204.5°C.

MS (70 eV): m/e = 382 (100 %, M^+), 191 (5 %, $M^+/2e$), 121 (2 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$)

$C_{25}H_{18}S_2$ (382.5) Ber. C 78.49 H 4.74 S 16.77
Gef. C 77.93 H 4.71 S 16.72

Umsetzungen von Cyclopropenonen mit Trithionen 8

Umsetzungen von diarylsubstituierten Cyclopropenonen mit in 4- und 5-Stellung disubstituierten Trithionen: Dithiolone 21, Thienofurane 187 und Addukte 188

179) 4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-on 21k, 2,3-Dimethyl-5,6-diphenylthieno[3,2-b]furan 187a und 5,6-Diphenyl-2-(2-thioxo-3-butyliden)-2H,4H-1,3-dithiin-4-on 188a

325 mg (2.00 mmol) 8d und 825 mg (4.00 mmol) 186a [162] wurden 1.5 Stunden in 10 ml absol. Xylol rückfließend erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand der SC (Kieselgel/Benzol) unterworfen. Nacheinander wurden eluiert:

1.) (rot) 0.19 g (31 %) 187a; aus Methanol/Ether:0.07 g (12%) hellbraune Blättchen; zur Analyse zweimal aus Methanol/Aceton: gelbliche, fast farblose Spieße, Schmp. 149-151°C.

MS (70 eV): m/e = 304 (100 %, M^+), 178 (18 %, Tolan$^+$), 121 (13 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 43 (20 %, CH_3-$\overset{+}{C}$=O)

$C_{20}H_{16}OS$ (304.4) Ber. C 78.91 H 5.30 S 10.53
Gef. C 78.64 H 5.34 S 10.59

2.) (gelb) 0.36 g (50 %) 188a; aus Aceton: rechteckige, gelbe Blättchen, Schmp. 161.5-162.5°C

IR (KBr): 1689 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}($lg\varepsilon$) = ca. 265 (4.1) Schulter, 415 (2.4)

MS (70 eV): m/e = 368 (11 %, M^+), 308 (85 %, M^+-COS), 231 (100 %, 308-Ph), 121 (19 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 59 (65 %, CH_3-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{20}H_{16}OS_3$ (368.5) Ber. C 65.18 H 4.38 S 26.10
Gef. C 65.30 H 4.42 S 26.48

3.) (hellgelb) 0.13 g (48 %) 21k

Nach Entfernen des Benzols aus der Säule (durch Absaugen) und Abheben der Startzone wurden aus dieser mit Aceton 0.25 g (30 %) 186a zurückgewonnen.

180) 1,2-Dithiolon 21k, 6,7-Diphenylthieno[3,2-b]-1,2,3,4-tetrahydro-benzofuran 187b und 2-(2-Thioxocyclohexyliden)-5,6-diphenyl-2H,4H-1,3-dithiin-4-on 188b

0.376 g (2.00 mmol) 8e und 0.825 g (4.00 mmol) 168a [162] wurden 20 Stunden in 10 ml absol. Xylol bei 100°C erhitzt. Aufarbeitung wie bei 179) (SC mit Methylenchlorid) lieferte:

1.) (rosa) 0.10 g (15 %) 187b; aus Aceton: farblose Stäbchen, Schmp. 205-206°C

MS (70 eV): m/e = 330 (100 %, M^+), 302 (70 %, $M^+-C_2H_4$), 178 (48 %, Tolan$^+$), 121 (29 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{22}H_{18}OS$ (330.4) Ber. C 79.96 H 5.49 S 9.70
Gef. C 79.35 H 5.39 S 9.77

2.) (gelb) 0.29 g (37 %) 188b; aus Ether: orangebraune Würfel, Schmp. 117.5-118.5°C

IR (KBr): 1678 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = ca. 265 (4.1) Schulter, 405 (2.4)

MS (70 eV): m/e = 394 (62 %, M^+), 334 (100 %, M^+-COS), 257 (16 %, 334-Ph), 188 (5 %, 8e$^+$), 178 (10 %, Tolan$^+$) 121 (7 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{22}H_{18}OS_3$ (394.6) Ber. C 66.97 H 4.60 S 24.38
Gef. C 66.51 H 4.64 S 24.36

3.) (hellgelb) 0.145 g (27 %) 21k

4.) 0.32 g (39 %) 186a zurück

181) 2-(Thioxocyclohexa-3,5-dien-2-yliden)-5,6-diphenyl-2H,4H-1,3-dithiin-4-one 188cA und 188cB

184 mg (1.00 mmol) 8f und 413 mg (2.00 mmol) 186a [162] wurden 19 Stunden in 5 ml siedendem Toluol erhitzt und wie bei 179) weiterverarbeitet:

1.) (rosa) 40 mg Öl
2.) (hellgelb) 50 mg Öl
3.) (gelb) 80 mg (20 %) 188cA; aus Aceton: gelbe Nadeln, Schmp. 166.5-167.5°C

IR (KBr): 1683 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = ca. 265 (4.1), ca. 300 (3.8), ca. 385 nm (2.8) Schultern

MS (70 eV): m/e = 390 (100 %, M^+), 362 (8 %, M^+-CO), 330 (51 %, M^+-COS), 210 (31 %, 178+S), 184 (13 %, $8f^+$), 178 (31 %, Tolan$^+$), 121 (13 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$)

$C_{22}H_{14}OS_3$ (390.5) Ber. C 67.66 H 3.61 S 24.63
Gef. C 67.65 H 3.69 S 25.03

4.) (gelb) 260 mg (67 %) 188cB; aus Aceton: gelbe Nadeln, Schmp. 158-159°C

IR (KBr): 1683 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = ca. 255 (4.3), ca. 285 (4.1) Schultern, 377 nm (3.8)

MS (70 eV): m/e = 390 (88 %, M^+), 362 (3 %, M^+-CO), 330 (1 %, M^+-COS), 210 (3 %, 178+S), 184 (45 %, 8f$^+$), 178 (100 %, Tolan$^+$), 121 (3 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 120 (7 %)

$C_{22}H_{14}OS_3$ (390.5) Gef. C 67.79 H 3.72 S 25.19

182) 1,2-Dithiolon 21k, 2-Methyl-3,5,6-triphenylthieno[3,2-b]furan 187d, 2-(1-Phenyl-2-thioxo-1-propyliden)-5,6-diphenyl-2H,4H-1,3-dithiin-4-on 188d

0.45 g (2.00 mmol) 8i und 0.825 g (4.00 mmol) 186a[162] wurden 2 Stunden in 10 ml siedendem Xylol erhitzt und wie bei 179) (SC: Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) weiterverarbeitet:

1.) (rosa) 0.20 g (29 %) 187d; aus Aceton: fast farblose, gelbliche Nadeln, Schmp. 156-157°C.

MS (70 eV): m/e = 366 (100 %, M^+), 178 (4 %, Tolan$^+$), 121 (3 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 115 (5 %, Phenyl-cyclopropenylium-Ion)

$C_{25}H_{18}OS$ (366.5) Ber. C 81.93 H 4.95 S 8.75
Gef. C 82.34 H 5.13 S 8.84

Nun wurde der Schwefelkohlenstoff aus der Säule gesaugt, dann mit Benzol weitereluiert:

2.) (braun) 0.21 g (26 %) 188d als Öl, das beim Behandeln mit Ether durchkristallisierte. Aus Aceton: gelbe Kristalle, Schmp. 170-173°C

IR (KBr): 1686 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = 270 (4.1), ca. 400 nm (2.5) Schulter

MS (70 eV): m/e = 430 (35 %, M^+), 370 (28 %, M^+-COS), 293 (100 %, 370-Ph), 178 (8 %, Tolan$^+$), 121 (12 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 115 (6 %, Phenyl-cyclopropenylium-Ion), 59 (15%, CH_3-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{25}H_{18}OS_3$ (430.6) Ber. C 69.73 H 4.21 S 22.34
Gef. C 70.00 H 4.30 S 22.16

3.) (gelb) 0.02 g (4.5 %) 8i zurück

Nun wurde mit Methylenchlorid weitereluiert:

4.) (braun) 0.16 g (31 %) 21k

und schließlich mit Aceton:

5.) (braun) 0.75 g braunes Öl, aus dem 186a kristallisierte.

183) 1,2-Dithiolon 21k, 3-Methyl-2,5,6-triphenylthieno[3,2-b]furan 187e, 2-(1-Phenyl-1-thioxo-2-propyliden)-5,6-diphenyl-2H,4H-1,3-dithiin-4-on 188e

a) 0.224 g (1.00 mmol) 8j und 0.413 g (2.00 mmol) 186a [162] wurden 10 Stunden in 5 ml siedendem Benzol erhitzt und wie bei 179) weiterverarbeitet:

1.) (hellrosa) 0.14 g 187e; aus Aceton: schwach gelbstichige Nadeln, Schmp. 167-168°C

MS (70 eV): m/e = 366 (100 %, M^+), 178 (24 %, Tolan$^+$), 145 (52 %, Ph-C≡C-$\overset{+}{C}$=S), 121 (12 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 115 (39 %, Phenylcyclopropenylium-Ion), 105 (10 %, Ph-$\overset{+}{C}$O)

$C_{25}H_{18}OS$ (366.5) Ber. C 81.93 H 4.95 S 8.75
Gef. C 81.75 H 5.15 S 9.11

2.) (gelb) 0.20 g (46 %) 188e; aus Aceton:gelbe Nadeln; schmelzen teilweise bei 145.5°C,bei 157-158°C völlig unter Grünfärbung.

IR (KBr): 1681 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = ca. 265 (4.1), ca. 300 (3.9), ca. 400 nm (2.5) Schultern

MS (70 eV): m/e = 430 (24 %, M^+), 370 (100 %, M^+-COS), 293 (68 %, 370-Ph), 121 (30 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{25}H_{18}OS_3$ (430.6) Ber. C 69.73 H 4.21 S 22.34
Gef. C 69.88 H 4.34 S 22.78

3.) (hellgelb) 0.11 g (41 %) 21k

b) In einem weiteren Versuch wurden 2.24 g (9.98 mmol) 8j und 2.06 g (9.99 mmol) 186a 22 Stunden in siedendem Benzol erhitzt. Dann wurden weitere 0.41 g (1.99 mmol) 186a hinzugefügt und 3 Stunden weitererhitzt. Aufarbeitung wie unter a) lieferte 0.80 g (22 %) 187e, 1.10 g (26 %) 188e und 0.59 g (22 %) 21k.

184) 1,2-Dithiolon 21k, 2,3,5,6 Tetraphenylthieno[3,2-b]furan 187f
2-(1-2-Diphenyl-1-thioxoethyliden)-5,6-diphenyl-2H-4H-1,3-dithiin-4-on 188f

0.70 g (2.44 mmol) 8k und 1.00 g (4.85 mmol) 186a [162] wurden 4.5 Stunden in 10 ml siedendem Xylol erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der zum Teil kristalline Rückstand in 5 ml Aceton aufgenommen, wobei 0.73 g (70 %) 187f als rosa Nädelchen auskristallisierten. Eindampfen und SC (Kieselgel/Benzol) der Mutterlauge lieferten nacheinander:

1.) (rotbraun) 0.19 g (18 %) 187f (zusammen mit auskristallisiertem 187f: 0.92 g = 88 %); aus Aceton: farblose Nadeln, Schmp. 210-212°C

UV ($CHCl_3$): s. Abb. 6, S. 155

MS (70 eV): m/e = 428 (100 %, M^+), 221 (28 %), 178 (48 %, Tolan$^+$), 165 (21 %), 145 (19 %), 121 (9 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 105 (5 %, Ph-$\overset{+}{C}$=O), 77 (18 %, $C_6H_5^+$)

$C_{30}H_{20}OS$ (428.5) Ber. C 84.08 H 4.70 S 7.48
Gef. C 84.21 H 4.83 S 6.93

2.) (gelb) 0.20 g (17 %) 188f als Öl; aus Ether über Nacht: gelbe Prismen, Schmp. 151-152°C (unter Grünfärbung).

IR (KBr): 1675 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = ca. 280 (4.1), ca. 420 nm (2.6) Schultern

MS (70 eV): m/e = 492 (8 %, M^+), 432 (30 %, M^+-COS), 431 (40 %, M^+-HCOS), 355 (100 %, 432-Ph), 221 (11 %), 178 (19 %, Tolan$^+$), 165 (15 %), 145 (13 %), 121 (83 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 77 (33 %, $C_6H_5^+$)

$C_{30}H_{20}OS_3$ (492.7) Ber. C 73.13 H 4.09 S 19.53
Gef. C 73.11 H 4.13 S 19.66

3.) (hellgelb) 0.26 g (39 %) 21k

4.) 0.18 g 186a zurück (vgl. 179))

185) Di-(4-chlorphenyl)-acetylen 216, 4,5-Di-4-chlorphenyl-1,2-dithiol-3-on 211 und 5,6-Di-4-chlorphenyl-2-(2-thioxo-3-butyliden)-2H,4H-1,3-dithiin-4-on 188g

0.162 g (1.00 mmol) 8d und 0.550 g (2.00 mmol) 186b [163] wurden 3 Stunden in 10 ml Xylol bei 100°C gerührt. Nach Erkalten wurden 0.16 g (29 %) 186b abgetrennt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand der SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) unterworfen:

1.) (alles, was vor der zweiten, gelben Zone durchlief) 0.11 g (22 %, bezogen auf eingesetztes 186b) 216; aus Aceton: farblose Nadeln, Schmp. 176-177.5°C (176°, Lit. 164))

$C_{14}H_8Cl_2$ (247.1) Ber. C 68.04 H 3.26
Gef. C 68.15 H 3.24

2.) (gelbe Zone) 0.22 g (50 %) 188g als gelbes Öl, das ein zweites Mal der SC unterworfen wurde, da es aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht kristallisierte. Obwohl chromatographisch rein, war erst nach 4-wöchigem Stehen im Kühlschrank aus einer konzentrierten Ether/Methanol (1:1)-Lösung Kristallisation zu erzielen. Zur Analyse nochmals aus Ether: gelbe Kristalle, Schmp. 151-151.5°C.

IR (KBr): 1678 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = ca. 265 (4.3), ca. 290 (4.2) Schultern, 420 nm (2.5)

MS (70 eV): m/e = 438, 436 (34 %, 45%, M^+), 378, 376 (69 %, 100 %, M^+-COS), 267, 265 (38 %, 58 %, M^+-(COS+Cl-C_6H_4), 162 (27 %, 8d$^+$), 59 (36 %, CH_3-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{20}H_{14}Cl_2OS_3$ (437.4) Ber. C 54.91 H 3.23 S 21.99
Gef. C 55.14 H 3.17 S 21.91

3.) (fahlgelb) 0.07 g (21 %) 211; aus Petrolether (n.s.): gelbstichige, fast farblose Würfel, Schmp. 118-118.5°C.

IR (KBr): 1647 cm^{-1} (C=O)

$C_{15}H_8Cl_2OS_2$ (339.2) Ber. C 53.10 H 2.38 S 18.90
Gef. C 53.34 H 2.38 S 19.02

186) 5,6-Di-4-chlorphenyl-3-methyl-2-phenylthieno[3,2-b]furan 187h und 2-(1-Phenyl-1-thioxo-2-propyliden)-5,6-di-4-chlorphenyl-2H,4H-1,3-dithiin-4-one 188hA und 188hB

0.224 g (1.00 mmol) 8j und 0.550 g (2.00 mmol) 186b [163] wurden 15 Stunden in 7 ml siedendem Benzol erhitzt. Nach Erkalten wurden 0.10 g (18 %) 186b abfiltriert. Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingedampft, dann der Rückstand an einer Kieselgelsäule (CCl_4/Benzol (3:1)) chromatographiert:

1.) (alles was vor der zweiten, gelben Zone durchlief): 0.05 g (11 %) 187h; aus Aceton gelbliche Kristalle, Schmp. 163-171°C.

MS (70 eV): m/e = 436, 454 (70 %, 100 %, M^+), 364 (7 %, M^+-Cl_2), 182 (22 %, 364/2e$^+$), 116 (7 %, $(Ph-C{\equiv}C-CH_3)^{\cdot+}$), 105 (8 %, $Ph-\overset{+}{C}{=}O$)
(Keine Analyse wegen Substanzmangel)

2.) (gelb) 0.01 g (2 %) 188hA; aus Ether:gelbbraune Kristalle, Schmp. 159-160°C

IR (KBr): 1692 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = ca. 265 (4.3), ca. 300 (4.0), ca. 415 nm (2.5) Schultern

MS (70 eV): m/e = 500, 498 (46 %, 62 %, M^+), 440, 438 (77 %, 100 %, M^+-COS), 329, 327 (19 %, 48 %, $M^+-(COS+Cl-C_6H_4)$), 155 (6 %, $Cl-C_6H_4-\overset{+}{C}{=}S$), 121 (27 %, $Ph-\overset{+}{C}{=}S$)

$C_{25}H_{16}Cl_2OS_3$ (499.5) Ber. C 60.11 H 3.23
Gef. C 59.70 H 3.37

(Keine Schwefel-Analyse wegen Substanzmangel)

3.) (gelb) 0.42 g (84 %) 188hB; aus Aceton/Ethanol: gelbe Kristalle, Schmp. 135-137.5°C

IR (KBr): 1684 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max} (lgε) = ca. 260 (4.2), ca. 295 (3.2), ca. 400 nm (2.4) Schultern

MS (70 eV): m/e = 500, 498 (7 %, 8 %, M^+), 465, 463 (50 %, 100 %, M^+-Cl), 440, 438 (11 %, 14 %, M^+-COS), 329, 327 (7 %, 16 %, M^+-(COS+Cl-C_6H_4)), 121 (11 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{25}H_{16}Cl_2OS_3$ (499.5) Ber. C 60.11 H 3.23 S 19.26
Gef. C 60.06 H 3.29 S 19.08

187) 5,6-Di-4-chlorphenyl-2,3-diphenylthieno[3,2-b]furan 187i und 2-(1,2-Diphenyl-1-thioxoethyliden)-5,6-di-4-chlorphenyl-2H,4H-1,3-dithiin-4-one 188iA und 188iB

0.296 g (1.00 mmol) 8k und 0.550 g (2.00 mmol) 186b [163] wurden 3.5 Stunden in 7 ml siedendem Xylol erhitzt. Nach Abdampfen des Xylols i. Vak. und Behandeln des Rückstandes mit 5 ml Aceton kristallisierten 0.10 g (20 %) 187i in Form von rosa Blättchen aus. Die Mutterlauge wurde eingeengt und der SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) unterworfen:

1.) (rosa) 0.24 g (48 %) 187i (zusammen mit abfiltriertem 187i: 0.34 g ≙ 68 %); aus Aceton: fahlgelbe Kristalle, Schmp. 206-207°C.

MS (70 eV): m/e = 498, 496 (71 %, 100 %, M^+), 249, 247 (4 %, 7 %, M^{2+}), 178 (5 %, Tolan$^+$), 155 (2 %, Cl-C_6H_4-$\overset{+}{C}$=S), 121 (14 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{30}H_{18}Cl_2OS$ (497.4) Ber. C 72.43 H 3.65 S 6.45
Gef. C 72.80 H 3.76 S 6.49

Nun wurde der Schwefelkohlenstoff (durch Absaugen) aus der Säule entfernt, dann mit Benzol weitereluiert:

2.) (orange) 0.15 g (27 %) 188iA + 188iB als oranges Öl, das nicht kristallisierte. Auch erneute SC (CCl_4/Benzol

(3:1)] lieferte nur ein (dünnschichtchromatographisch reines) Öl, das schließlich aus einem Ether-Methanol (1:1)-Gemisch kristallisierte: 0.09 g eines Gemisches aus wenigen mg 188iA, orange Nädelchen, Schmp. 182-183°C und 188iB, orange Würfel, Schmp. 168-169.5°C, die durch Auslesen voneinander getrennt wurden.

188iA:

IR (KBr): 1692 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = 322 (4.1), 447 nm (3.9)

MS (70 eV): m/e = 562, 560 (18 %, 23 %, M^+), 530, 528 (59 %, 70 %, M^+-S), 502, 500 (48 %, 66 %, M^+-COS), 501, 499 (78 %, 85 %, M^+-HCOS), 391, 389 (41 %, 100 %, M^+-(COS+Cl-C_6H_4), 121 (33 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

(keine Analyse wegen Substanzmangel)

188iB:

IR (KBr): 1678 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = ca. 295 (4.2), ca. 420 nm (2.8) Schultern

MS (70 eV): m/e = 562, 560 (32 %, 40 %, M^+), 530, 528 (18 %, 21 %, M^+-S), 502, 500 (31 %, 46 %, M^+-COS), 501, 499 (50 %, 49 %, M^+-HCOS), 391, 389 (43 %, 100 %, M^+-(COS+Cl-C_6H_4), 121 (28 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{30}H_{18}Cl_2OS_3$ (561.5) Ber. C 64.16 H 3.23 S 17.13
Gef. C 64.24 H 3.33 S 16.39

188) 4,5-Di-4-methoxyphenyl-1,2-dithiol-3-on 21m und 5,6-Di-4-methoxyphenyl-2,3-diphenylthieno[3,2-b]furan 187j

0.286 g (1.00 mmol) 8k und 0.533 g (2.00 mmol) 186c [164] wurden 10 Stunden in 7 ml siedendem Xylol erhitzt. Nach Abkühlen wurden 0.11 g (21 %) 186c abgetrennt. SC wie bei 187) lieferte:

1.) (2 Zonen: rosa+hellorange) 20 mg Öl

2.) (orange) 0.06g(21 %) 8k zurück

3.) (hellgelb) 0.23 g (60 %) 187j; zweimal aus Methylenchlorid/Aceton: farblose Kristalle, Schmp. 188.5-189.5°C

MS (70 eV): m/e = 488 (100 %, M^+), 473 (17 %, M^+-CH_3), 238 (16 %, $CH_3O-C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4-OCH_3^{+\cdot}$), 223 (40 %, 238-$CH_3$), 178 (26 %, Tolan$^{+\cdot}$), 151 (14 %, $CH_3O-C_6H_4-\overset{+}{C}=S$), 105 (26 %, $Ph-\overset{+}{C}=O$)

$C_{32}H_{24}O_3S$ (488.6) Ber. C 78.66 H 4.95 S 6.56
Gef. C 77.84 H 4.90 S 6.53

Nun wurde weiter mit Aceton eluiert und das Eluat nach dem Eindampfen erneut der SC (Kieselgel/Benzol) unterworfen:

4.) (gelb) 0.01 g Öl

5.) (hellgelb) 0.02 g (5 %) 187j

Nun folgten verschiedene Zonen, aus denen jeweils nur wenige mg Öle erhalten wurden.

6.) (hellgelb, langsam laufend): 0.26 g (100 %) 21m; aus Tetrachlorkohlenstoff/Ether: hellbraune Spieße, Schmp. 118-119.5°C

IR (KBr): 1631 cm^{-1} (C=O)

$C_{17}H_{14}O_3S_2$ (330.4) Ber. C 61.79 H 4.27 S 19.41
Gef. C 61.93 H 4.22 S 19.34

7.) (aus Startzone, mit Aceton eluiert) 0.08 g (15 %) 186c zurück

189) Umsetzung von 1,2-Dithiolon 21k mit Diphenylcyclopropenthion 27a: 1,2-Trithion 8k

0.270 g (1.00 mmol) 21k und 0.444 mg (2.00 mmol) 27a wurden 3 Stunden in siedendem Xylol erhitzt. Durch DC (Fluoreszenz im UV-Licht) wurde die Entstehung eines Kondensationsproduktes (26k bzw. 187f) nachgewiesen. SC (Kieselgel/Benzol) der eingedampften Lösung lieferte:

1.) (dunkelrot) 0.23 g Öl: DC in CS_2 zeigt eine Fülle von Produkten an, darunter das im UV-Licht fluoreszierende. Eine weitere Auftrennung wurde nicht versucht.

2.) (orangerot) 0.03 g (10 %) Trithion 8k (bezogen auf umgesetztes Dithiolon 21k: 93 %)

3.) (hellgelb) 0.24 g (89 %) 21k zurück

4.) (gelb) 0.07 g 27a (16 %) zurück

190) Umsetzung von 1,2-Dithiolon 21k mit Diphenylcyclopropenon 186a

0.270 g (1.00 mmol) 21k und 0.206 g (1.00 mmol) 186a wurden 54 Stunden in siedendem Xylol erhitzt und wie bei 189)aufgearbeitet: 21k quantitativ zurück.

191) Erhitzen des Adduktes 188e ohne und mit Cyclopropenon 186a

0.10 g (0.23 mmol) 188e wurden zunächst einen Tag in siedendem Benzol erhitzt. Nachdem laut DC keine neuen Produkte entstanden waren, wurden 0.05 g (0.24 mmol) 186a

hinzugefügt und weitere 2 Tage erhitzt. Durch SC (Kieselgel/Benzol) wurden beide Komponenten quantitativ zurückgewonnen.

192) Umsetzungen von Cyclopropenon 186a mit Schwefel

a) In Toluol: 1,2,6,7-Tetraphenyl-4-oxaspiro[2.4]hepta-1,6-dien-5-on 193

0.206 g (1.00 mmol) 186a und 0.032 g (1.00 mg-Atom) Schwefel wurden 5 Stunden in 1 ml siedendem Toluol erhitzt und nach Abdampfen des Lösungsmittels durch SC (Kieselgel/Benzol) aufgearbeitet:

1.) (schnellaufend) Schwefel quantitativ zurück

2.) 0.11 g (53 %) 193 als farbloses Öl, das nach Animpfen mit authentischem Material durchkristallisierte.

b) In der Schmelze: 1,2-Dithiolon 21k und 1,2,6,7-Tetraphenyl-4-oxa-8-thiaspiro[2.5]octa-1,6-dien-5-on (?) 194

0.206 g (1.00 mmol) 186a und 0.032 g (1.00 mg-Atom) Schwefel wurden innig vermischt und auf 140°C erhitzt. Die entstandene Schmelze erstarrte nach ca. einer Stunde zu einer gelblichen Masse, die nach Abkühlen aus Aceton/Methylenchlorid umkristallisiert wurde: 0.11 g (46 %) 194; farblose Nadeln, Schmp. 205-210°C (Gasentwicklung; bei schnellem Aufheizen : Schmp. 212-213°C).

IR (KBr): 1700 (C=O), 1163 cm^{-1} (s)

MS (70 eV): m/e = 444 (1 %, M^+), 238 (11 %, M-186a), 210 (41 %, 238-CO), 178 (100 %, Tolan$^+$), 121 (7 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 105 (2 %, Ph-$\overset{+}{C}$=O)

$C_{30}H_{20}OS_2$ (444.5) Ber. C 81.05 H 4.54 S 7.21
Gef. C 81.24 H 4.38 S 7.21

Durch SC (Kieselgel/Benzol) der Mutterlauge wurden erhalten:

1.) (fahlgelb) 0.06 g (25 %) 21k

2.) (farblos) 0.01 (6 %) 194

(Die Ausbeuten beziehen sich auf das gesamte eingesetzte Material (S+186a)).

193) Erhitzen von Cyclopropenthion 27a ohne und in Gegenwart des Cyclopropenons 186a

0.206g(1.00 mmol) 186a [162] und 0.222 g (1.00 mmol) 27a wurden in 6 ml Xylol zunächst 2 Stunden bei 100°C erhitzt, dann weitere 2 Stunden bei 120°C, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Parallel dazu wurden unter identischen Bedingungen 0.111 g (0.50 mmol) 27a in 3 ml Xylol erhitzt. Die beiden Reaktionslösungen zeigten quantitativ (DC) gleiche Produktzusammensetzung, wobei aber die erste Lösung noch zusätzlich Cyclopropenon 186a enthielt, das nahezu quantitativ (0.20 g, 97 %) durch SC (aus der Startzone) zurückgewonnen wurde. Bei den verschiedenen entstandenen Verbindungen handelte es sich also vor allem um Thermolyse-Produkte von 27a, die nicht weiter untersucht wurden.

194) Umsetzungen von Cyclopropenon 203 mit 1,2-Trithion 8j

a) In Lösungsmitteln:

0.45 g (2.0 mmol) 8j und 0.48 g (4.0 mmol) 203 [162] wurden 3 Stunden in 10 ml absol. Toluol bei 80°, dann 1 Stunde in siedendem Toluol erhitzt. Da laut DC kaum Reaktion stattgefunden hatte, wurde das Toluol durch Xylol ersetzt und weitere 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Dünnschichtchromatographisch war eine Vielzahl an Produkten zu erkennen. Als definierte Verbindung konnte durch SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) nur 0.29 g (64 %) 8j isoliert werden.

b) In der Schmelze:

0.45 g (2.0 mmol) 8j und 0.33 g (2.3 mmol) 203 wurden vermischt, verschmolzen und 2 Stunden bei der Schmelztemp. gehalten. Durch SC (Kieselgel-Schwefelkohlenstoff): nur 0.22 g (49 %) 8j als einzige definierte Verbindung.

195) 5-Methyl-2,3,6-triphenylthieno[3,2-b]furan 205 bzw./ und 6-Methyl-2,3,5-triphenylthieno[3,2-b]furan 204 und Verbindung 206

1.43 g (5.0 mmol) 8k und 1.44 g (10.0 mmol) 203 [162] wurden 1 Tag in 40 ml Toluol bei 90°C erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde säulenchromatographisch (Kieselgel/ Benzol) aufgearbeitet:

1.) (violett) 0.47 g Öl; nach Behandeln mit Aceton, violette Kristalle; aus Ethanol/Methylenchlorid: 0.09 g (5 %) 206 als violette Nädelchen, Schmp. 258°C (Zers. ab 250°C).

IR (KBr): 1300, 1319, 1333 cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = 267 (4.7), 513 (4.3), 470 nm (4.2), Schulter

MS (70 eV): m/e = 682 (15 %, M^+), 344 (100 %, $(220c)^+$), 279 (95 %), 121 (92 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$)

$C_{40}H_{26}OS_5$ (682.9) Ber. C 70.34 H 3.84 S 23.48
Gef. C 70.52 H 3.64 S 23.52

Aus der Aceton-Mutterlauge kristallisierten langsam 0.10 g (7.6 %) 204 bzw. (und) 205. Aus Ethanol/Methylenchlorid: farblose Kristalle, Schmp. 152°C.

MS (70 eV): m/e = 366 (100 %, M^+), 115 (79 %, Phenyl-cyclopropenylium-kation), 178 (73 %, Tolan$^+$), 105 (22 %, $Ph-\overset{+}{C}=O$),

121 (8 %, $Ph-\overset{+}{C}=S$), 59 (17 %, $CH_3-\overset{+}{C}=S$)

$C_{25}H_{18}OS$ (366.5) Ber. C 81.93 H 4.95 S 8.75
Gef. C 81.86 H 4.91 S 8.80

2.) (orangerot) 0.48 g (34 %) Trithion 8k zurück

196) Umsetzung von Di-tert.-butyl-cyclopropenon 207 mit 1,2-Trithion 8k

0.286 g (1.0 mmol) 8k und 0.356 g (2.00 mmol) 207 wurden 6 Stunden in 5 ml absol. Xylol bei 100°C, dann weitere 20 Stunden rückfließend erhitzt. DC der Lösung ließ keine neuen Produkte erkennen.

197) Umsetzungen von Cyclopropenon 186a mit 1,2-Trithion 8a

0.134 g (1.00 mmol) 8a und 0.412 g (2.00 mmol) 186a wurden 5 Stunden in 2 ml siedendem Benzol erhitzt. Laut DC war eine große Anzahl von Produkten entstanden. Da sich kein Hauptprodukt erkennen ließ, wurde der Ansatz verworfen.
Ein gleicher Ansatz, der 2 Wochen in 1 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. sich selbst überlassen blieb, lieferte das gleiche Bild.

198) Umsetzungen von Cyclopropenon 186a [162] mit 1,2-Trithion 8g

Je 1.05 g (5.0 mmol) 8g wurden umgesetzt:

1.) mit 2.06g(10.00 mmol) 186a in 25 ml siedendem Benzol (14h)

2.) mit 1.03 g (5.00 mmol) 186a in 20 ml siedendem Toluol (5h)

3.) mit 1.03 g (5.00 mmol) 186a in 12 ml siedendem Aceton (6h)

4.) 0.21 g (1.00 mmol) 8g und 0.2 g (1.02 mmol) 186a in 10 ml Aceton wurden 2 Wochen bei Raumtemp. sich selbst überlassen.

In allen Fällen entstand laut DC eine Vielfalt an Produkten. Bei 1.) und 4.) wurde mittels SC (Kieselgel/Benzol) aufgetrennt. Als definierte Verbindungen wurden jedoch nur die Ausgangsmaterialien isoliert:
Bei 1.) ca. 1 g (ca. 50 %) 186a zurück
Bei 4.) 0.09 g (43 %) 8g zurück

Umsetzungen von Cyclopropenonen 186 mit in 4-Stellung unsubstituierten 1,2-Trithionen: 1,2-Dithiolone 21 und Verbindungen 208

199) 1,2-Dithiolon 21k und Verbindung 208a

0.42 g (2.0 mmol) 8h und 0.41 g (2.0 mmol) 186a [162] wurden in 5 ml Toluol 3.5 Stunden bei 100°C erhitzt. Die dunkle Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der SC (Kieselgel/Chloroform) unterworfen:

1.) und 2.) (2 rote Zonen) je 0.04 g Öle

3.) (rotorange) 0.15 g (36 %) Trithion 8h zurück

4.) (hellgelb) 0.33 g (95 %) Dithiolon 21k

Nachdem die 4. Zone durchgelaufen war, wurde mit Benzol weiter eluiert, bis sich die 5. (violett) und 6. Zone (blau) aufgetrennt hatten. Dann wurde das Lösungsmittel aus der Säule gesaugt und die 5. und 6. Zone herausgekopft. Elution mit Aceton:

5.) (violett) 0.19 g (56 %) 208a; aus Methylenchlorid/Essigester : violette, metallisch glänzende Kristalle, Schmp. 213.5-215°C

IR (KBr): 1656 (C=O), 1497, 1486, 1466 cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): λ_{max} ($lg\varepsilon$) = ca. 275 (4.2) Schulter, 344 (4.0) 548 nm (4.6)

MS (70 eV): m/e = 530 (100 %, M^+), 498 (26 %, M^+-S), 464 (40 %, $M^+-H_2S_2$), 121 (20 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.40 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 7.0-7.5 (m, 20H, Aromaten-H)

$C_{33}H_{22}OS_3$ (530.7) Ber. C 74.69 H 4.18 S 18.13
Gef. C 74.38 H 4.38 S 18.03

6.) (blau) 0.08 g Öl

200) Verbindung 208b

0.21 g (1.0 mmol) 8h und 0.27 g (1.0 mmol) 186c [164] wurden 17 Stunden in 5 ml siedendem Xylol erhitzt. Nach Eindampfen, SC (Kieselgel/Benzol):

1.) und 2.) (gelb und rot) 0.01 und 0.03 g Öle

3.) (rotorange) 0.14 g (67 %) Trithion 8h zurück

4.-6.) insgesamt 0.04 g Öle

7.) (violett) 0.02 g (20 %) 208b, aus Ethanol/Methylenchlorid: schwarz-violette Blättchen, Schmp. 128-130°C

IR (KBr): 1645 (C=O), 1501, 1485, 1470 cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): λ_{max} ($lg\varepsilon$) = ca. 275 (4.3), ca. 345 (3.9) Schultern, 529 nm (4.4)

MS (70 eV): m/e = 590 (100 %, M^+), 279 (42 %), 238 (17 %, An-C=C-An$^+$), 141 (10 %, An-$\overset{+}{C}$=S), 135 (10 %, An-$\overset{+}{C}$=O), 121 (26 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), 105 (40 %, Ph-$\overset{+}{C}$=O), (An = Anisyl)

(keine Analyse wegen Substanzmangel)

201) 1,2-Dithiolon 21k, unbekannte Verbindung 209 und Verbindung 208c

0.48 g (2.0 mmol) 81 und 0.83 g (4.0 mmol) 286a [162] wurden 15 Stunden in 10 ml Xylol bei 80° erhitzt und wie bei 200) weiterverarbeitet:

1.) und 2.) (gelb und rot) 0.03 und 0.03 g Öle

3.) (orangerot) 0.38 g mit wenig 81 (orangerote Farbe) verunreinigtes 1,2-Dithiolon 21k

4.) (hellgelb) 0.07 g 21k, zusammen mit 3.) 0.45 g (83 %)

5.) (rot) 0.15 g (24 %) unbekannte Substanz 209; aus Methylenchlorid: dunkelrote Kristalle, Schmp. 219-220°C

IR (KBr): 1602 (C=C), 1428, 1253, 1174 cm^{-1}

MS (70 eV): m/e = 622 (3 %, M^+), 589 (29 %, M^+-SH), 558 (32 %, M^+-S_2), 339 (100 %, ?), 76 (62 %, $C_6H_4^+$)

$C_{35}H_{26}O_3S_4$ (622.8) Ber. C 67.49 H 4.21 S 20.59
Gef. C 64.54?H 4.08 S 21.61

6.) (violett) 0.27 g (46 %) 208c als Öl, das nach Behandeln mit Ether durchkristallisierte: schwarzviolette Kristalle (Ethanol/Methylenchlorid), Schmp. 238-240°C

IR (KBr): 1647 (C=O), 1495, 1468 cm^{-1}
UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = 262 (4.3), 338 (4.1), 552 nm (4.6)
MS (70 eV): m/e = 590 (100 %, M^+), 295 (4 %, M2e$^+$), 178 (2 %, Tolan$^+$), 151 (3 %, An-$\overset{+}{C}$=S), 135 (1 %, An-$\overset{+}{C}$=O), 121 (2 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), (An = Anisyl)

$C_{35}H_{26}O_3S_3$ (590.8) Ber. C 71.15 H 4.44 S 16.28
Gef. C 70.86 H 4.63 S 15.99

202) 1,2-Dithiolon 211, Di-4-chlorphenyl-acetylen 216 und Verbindung 208d

0.24 g (1.0 mmol) 81 und 0.28 g (1.0 mmol) 186b [163] wurden 20 Stunden in 5 ml trockenem, siedendem Benzol erhitzt und wie bei 200) weiterverarbeitet:

1.) (rosa) 0.01 g (4 %) 216

2.) (gelb) 0.01 g Öl

3.) (rot) 0.33 g Öl; aus Petrolether: 0.13 g (46 %) 211 als schwach gelbstichige Würfel (vgl. 185)

4.) (gelborange) 0.04g(17 %) Trithion 81 zurück

Nun wurde mit Aceton weitereluiert:

5.) (dunkelblau) 0.11 g (47 %) 208d; zweimal aus Ethanol: blauschwarze Kristalle, Schmp. 257-258°C

IR (KBr): 1642 (C=O), 1495, 1468 cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = ca. 261 (4.4) Schulter, 343 (4.2), 557 nm (4.6)

MS (70 eV): m/e = 658 (100 %, M^+), 151 (5 %, An-$\overset{+}{C}$=S), 135 (2 %, An-$\overset{+}{C}$=O), (An = Anisyl)

$C_{35}H_{24}Cl_2O_3S_3$ (659.6) Ber. C 63.72 H 3.67 S 14.58
Gef. C 63.73 H 3.79 S 14.57

203) Umsetzung von Trithion 8h mit Methyl-phenyl-cyclopropenon 203

0.42 g (2.00 mmol) 8h und 0.58 g (4.03 mmol) 203 [162] wurden 1 Tag in 12 ml Toluol bei 80°C erhitzt und wie bei 200) weiterverarbeitet. Als definierte Verbindung konnte nur das Trithion 8h (0.20 g/48 %) isoliert werden.

204) Umsetzung von 4-Brom-5-phenyl-1,2-trithion 8m mit Cyclopropenon 186a: Verbindungen 210 und 211

0.58 g (2.00 mmol) 8m und 0.84 g (4.07 mmol) 286a wurden 4 Stunden in siedendem Xylol erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erfolgte SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff):

1.) (rosa) 0.02 g Öl

2.) (gelb) 0.05 g (7.5 %) 211; gelbe, verfilzte Nadeln aus Aceton; Schmp. ca. 210°C (Zers.; bei ca. 175°C Sintern unter teilweisem Schmelzen)

UV (Chloroform): λ_{max}(lgε) = 339 nm (4.7)

MS (70 eV): m/e = 734 (100 %, $C_{48}H_{30}S_4^+$), 702 (34 %, 734-S), 384 (46 %, $C_{24}H_{16}OS_3^+$), 352 (76 %, 384-S), 177 (66 %, $C_9H_5S_2^+$), 121 (74 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), (M^+ fehlt)

$C_{48}H_{30}O_3S_5$ (815.1) Ber. C 70.73 H 3.71 S 19.65
Gef. C 70.82 H 3.72 S 19.68

3.) (orange) Gemisch aus 8m und 210. Aus Aceton, 0.12 g (17 %) 210; (aus der Mutterlauge 0.08 g Trithion 8m zurück).

Daten für 210: gelbe Kristalle, Schmp. 227-228.5°C (Aceton)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = 341 nm (4.7)

MS (70 eV): m/e = 734 (67 %, $C_{48}H_{30}S_4^+$), 384 (80 %, $C_{24}H_{16}OS_3^+$), 177 (80 %, $C_9H_5S_2^+$), 145 (100 %, Ph-C≡C-$\overset{+}{C}$=S), 121 (73 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S), (M^+ fehlt)

$C_{48}H_{30}O_2S_4$ (767.0) Ber. C 75.16 H 3.94 S 16.72
Gef. C 74.82 H 3.96 S 16.78

(Die Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes 8m.)

Umsetzungen von Cyclopropenonen 186 mit 1,2-Dithiol-Verbindungen vom Typ 214

Umsetzungen von 1,2-Dithiol-3-iminen 213 [165] mit Cyclopropenonen 186

205) 213a und 186a [162] in Xylol: 3-Methyl-2,4,5,6-tetraphenylfuro[3,2-b]pyrrol 214a

a) 0.283 g (1.00 mmol) 213a und 0.206g (1.00 mmol) 286a wurden 6 Stunden in 2 ml siedendem Xylol erhitzt und wie bei 200) weiterverarbeitet:

1.) (hellgelb) 0.11g(88 %) 214a; aus Aceton/Methylenchlorid: farblose Nadeln, Schmp. 241°C

MS (70 eV): m/e = 425 (100 %, M^+), 180 (8 %, Ph-$\overset{+}{C}$=N-Ph), 178 (38 %, Tolan$^+$), 116 (27 %, Ph-C≡C-CH_3^+), 115 (34 %, Phenyl-cyclopropenylium-Ion), 105 (11 %, Ph-$\overset{+}{C}$=O), 77 (69 %, $C_6H_5^+$)

$C_{31}H_{23}NO$ (425.5) Ber. C 87.50 H 5.45 N 3.29
Gef. C 87.40 H 5.53 N 3.14

2.) (gelb) 0.20 g (71 %) 213a zurück

b) 213a und 186a in der Schmelze: 214a und 194

0.20 g (0.71 mmol) 213a und 0.30 g (1.45 mmol) 186a wurden innig vermischt und 6 Stunden bei 160°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Schmelze aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert: 0.20 g (6 %) 194 (vgl. 192b)
Die Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand der SC (Kieselgel-Schwefelkohlenstoff) unterworfen:

1.) (rosa) 0.02 g Öl

2.) (hellgelb) 0.10 g (95 %) 214a

Nun wurde mit Benzol weiter eluiert:

3.) (gelb) 0.15 g (75 %) 213a zurück

4.) (aus der Startzone mit Aceton) 0.10 g (50 %) 286a zurück

206) 213b und 186a in Xylol: Tolan 215 und 2,3,4,5,6-Penta phenylfuro[3,2-b]pyrrol 214b

a) 0.32 g (0.93 mmol) 213b und 0.60 g (2.91 mmol) 186a wurden 1 Tag in 10 ml siedendem, absol. Xylol erhitzt und wie bei 205b) weiterverarbeitet:

1.) (hellgelb) Öl; nach Behandeln mit 2 ml Aceton: 0.01 g (2 %) 214b (Daten s. 206c)

Nach Eindampfen der Mutterlauge kristallisierte der Rückstand durch. Es handelte sich um Tolan.

2.) (gelb) 0.31 g (97 %) 213b zurück

b) 213b und 186a in Eisessig: Furopyrrol 214b

0.16 g (0.46 mmol) 213b und 0.30 g (1.45 mmol) 186a wurden 5 Stunden in 5 ml siedendem Eisessig erhitzt. Nach Erkalten kristallisierten 0.03 g (13 %) 214b aus.

c) 213b und 186a in der Schmelze: Tolan 215 und Furopyrrol 214b

0.32 g (0.9 mmol) 213b und 0.21 g (1.0 mmol) 186a wurden vermischt und 2 Stunden bei 160°C erhitzt. Es entstand eine dunkelgrüne Schmelze, die nach einiger Zeit erstarrte. Nach Abkühlen wurde mit 50 ml Aceton aufgekocht. Ungelöst blieben 0.09 g (71 %) 214b; aus Aceton/Methylenchlorid: farblose Nädelchen, Schmp. 272-273°C

UV: s. Abb. 6, S. 155

MS (70 eV): m/e = 487 (100 %, M^+), 280 (11 %), 178 (20 %, Tolan$^+$), 105 (4 %, Ph-$\overset{+}{C}$=O), 77 (11 %, $C_6H_5^+$)

$C_{36}H_{25}NO$ (487.6) Ber. C 88.68 H 5.17 N 2.87
Gef. C 88.46 H 5.22 N 2.94

Nach Eindampfen der acetonischen Mutterlauge durch SC (Kieselgel/Benzol) des Rückstandes:

1.) wie bei 206a): Tolan und 0.03 g 214b (zusammen 0.12 g≙ 94 %, bezogen auf umgesetztes 213b)

2.) (gelb) 0.23 g (72 %) 213b zurück

207) 215b und 186b in Xylol: Di-4-chlorphenyl-acetylen 216, Verbindung 218 und 5,6-Di-(4-chlorphenyl)-2,3,4-triphenylfuro[3,2-b]pyrrol 214c

0.345 g (1.00 mmol) 213b und 0.550 g (2.00 mmol) 186a [163] wurden 36 Stunden in 10 ml siedendem Xylol erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 0.15 g eines Kristallgemisches abgetrennt. Beim Auskochen mit wenig Aceton blieben 0.10 g 214c ungelöst. Aus der Acetonlösung kristallisierten 0.04 g Acetylen 216.
SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) der restlichen xylolischen Reaktionslösung ergab:

1.) (hellgelb) weitere 0.12 g 216 (zusammen 0.16 g ≙ 32 %) (vgl. 185)

2.) (bräunlich) 0.04 g 214c (zusammen 0.14 g ≙ 44 %, bezogen auf umgesetztes 213b). Aus Aceton/Methylenchlorid: farblose Nadeln, Schmp. 287-288°C.

MS (70 eV): m/e = 557, 555 (70 %, 100 %, M^+), 278.5, 277.5 (10 %, 14 %, $M/2e^+$), 178 (16 %, Tolan$^+$) 105 (8 %, Ph-$\overset{+}{C}$=O)

$C_{36}H_{35}Cl_2NO$ (556.5) Ber. C 77.69 H 4.17 N 2.52
Gef. C 77.61 H 4.03 N 2.68

3.), 4.) und 5.) (gelb, farblos, rosa) zusammen 0.06 g (Öle)

Nun wurde die Säule mit Benzol eluiert:

6.) (gelb) 0.15 g (43%) 213b zurück

Das gesamte Eluat nach 6. bestand aus 0.20 g eines Substanzgemisches (DC), das erneut der SC an Kieselgel (Tetrachlorkohlenstoff/Benzol (3:1)) unterworfen wurde. Die erste, hellgelbe Fraktion (0.11 g) wurde zunächst aus Petrolether, dann aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert: 0.06 g (11 %) 218; farblose Kristalle, Schmp. 245-246°C

IR (KBr): 1712 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = 279 (4.6), 311 (4.7), 328 nm (4.6)

MS (70 eV): m/e = 552, 550, 548 (23 %, 42 %, 31 %, M^+), 524, 522, 520 (14 %, 28 %, 24 %, M^+-CO), 515, 513 (100 %, 99 %, M^+-Cl), 248, 246 (33 %, 51 %, 216$^+$), 141, 139 (15 %, 45 %, Cl-C_6H_4-$\overset{+}{C}$=O)

$C_{30}H_{16}Cl_4O_2$ (550.2) Ber. C 65.48 H 2.93
Gef. C 65.37 H 2.93

(Sie Substanz enthält weder Schwefel noch Stickstoff)

208) Umsetzung von 1,2-Dithiol-3-imin 213b mit Diphenylcyclopropenthion 27a

0.345 g (1.00 mmol) 213b und 0.444 g (2.00 mmol) 27a wurden 5 Stunden in 7 ml absol. Xylol bei 100°C erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Kristallbrei in 5 ml Aceton aufgenommen und filtriert: 0.20 g (58 %) 213b. Die Mutterlauge wurde nach dem Eindampfen der SC (Kieselgel/Benzol) unterworfen.

1.) (farblos) 0.02 g (4.5 %) Thiophthen 26k

2.) (rot) 0.08 g Öl

3.) (rotbraun) 0.44 g Öl; durch Versetzen mit 2 ml Aceton: 0.05 g 213b (zusammen 0.25 g ≙ 72 % zurück)

209) Diphenyl-tosylimino-cyclopropen 219 auf neuem Wege

1.03 g (5.0 mmol) 186a und 1 ml Thionylchlorid wurden in 5 ml trockenem, siedendem Cyclohexan 15 Minuten erhitzt, anschließend wurde alles Flüchtige i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde in 5 ml absol. Methylenchlorid aufgenommen und mit 0.85 g (4.96 mmol) Tosylamid 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids wurde der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen, mit 0.65 g (5.03 mmol) "Hünig-Base" versetzt und kräftig durchgerührt. Nach Durchschütteln mit 50 ml Wasser wurde die Benzol-Phase abgetrennt und die wäßrige mit 50 ml Ether extrahiert. Beim Vereinen der organischen Phasen kristallisierten 1.30 g (72 %) 219 aus. Aus der Mutterlauge wurden nach Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit Ether weitere 0.30 g gewonnen. Gesamtausbeute: 1.60 g (89 %), Schmp. 149-151°C (Lit. 166): 151-152°C).

210) Umsetzung von 1,2-Trithion 8k mit Diphenyl-tosylimino-cyclopropen 219

0.143 g (0.50 mmol) 8k und 0.360 g (1.00 mmol) 219 wurden 4.5 Stunden in 5 ml siedendem, absol. Toluol erhitzt. Da keine Reaktion (DC) festzustellen war, wurde das Lösungsmittel durch 2 ml absol. Tetralin ersetzt. Nach 7-stdg. Erhitzen bei 170° wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand der SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) unterworfen:

1.) (rosa) 0.11 g (51 %) Thienofuran 187f

Synthesen der 1,2-Dithiol-Derivate 220

211) 2-Methyl-1,4-diphenyl-1,3-butandion 222a nach Lit. 146)

5.97 g (28.5 mmol) Propiophenonanil [167] und 3.82 g (28.6 mmol) Aluminiumchlorid wurden 2 Stunden in 33.6 g (286.8 mmol) frisch destilliertem Benzylcyanid bei 100°C unter Rühren

erhitzt. Nach Abkühlen auf 70°C wurden 30 ml konz. Salzsäure zugesetzt. Nach 10-min. Rühren wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich Phenylessigsäureamid abschied. Dieses wurde mit Ether gewaschen, das Filtrat mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherlösungen wurden eingedampft, dann im Wasserstrahlvakuum alles Flüchtige abdestilliert. Da das verbleibende gelbe Öl nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde es der SC (Kieselgel/Benzol) unterworfen: Mit der zweiten, hellgelben Fraktion wurden 2.57 g (36 %) eines gelben Öls erhalten, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

IR (Film): 1724, 1681 cm^{-1} (C=O)

$C_{17}H_{16}O_2$ (252.3) Ber. C 80.92 H 6.39
Gef. C 80.48 H 6.44

212) Vergebliche Versuche zur Herstellung des 1,2,4-Triphenyl-1,3-butandions 222b

Nach Lit. 168) wurden folgende Synthesen anzuwenden versucht:
1.) Kondensation von Benzoesäuremethylester und Dibenzylketon mit Natriummethanolat in Toluol, 2.) von Phenylessigsäureethylester und Desoxybenzoin mit Natriumethanolat in Toluol und 3.) von Phenylessigsäurechlorid und Desoxybenzoin mit Natriumhydrid in Ether, Benzol und Tetrahydrofuran. Nach Aufarbeitung laut Vorschrift wurden in allen Fällen zum größten Teil die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen. Im ersten Fall wurden auch Benzoesäure und Desoxybenzoin isoliert.

213) Bis-(2-methyl-1,4-diphenyl-1,3-butandionato)-kupfer 223

80 mg (0.32 mmol) 222a wurden in 5 ml Methanol gelöst, mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 60 mg (0.30 mmol) Kupfer(II)-acetat versetzt und über Nacht stehengelassen.

Aus Aceton/Chloroform: 70 mg (78 %) grünes Kristallpulver, Schmp. 183.5-184°C.

IR (KBr): 1557 cm^{-1} (C=O)

$C_{34}H_{30}CuO_4$ (566.1) Ber. C 72.13 H 5.34
Gef. C 72.01 H 5.26

214) 3-Benzyliden-4-methyl-5-phenyl-3H-1,2-dithiol 220b

1.09 g (4.3 mmol) 222a, 1.09 g (2.4 mmol) P_4S_{10} und 0.14 g 4.4 mg-Atom) Schwefel wurden 1 Stunde in 10 ml siedendem Pyridin erhitzt. Nach Hinzufügen von 10 ml Xylol wurde über Nacht bei 120°C weitererhitzt. Nach Abkühlen wurde abdekantiert und mit 100 ml 2n-HCl, dann mit 50 ml Wasser durchgeschüttelt. Das Lösungsmittel wurde nun abgedampft und der dunkelrote Rückstand aus Aceton umkristallisiert: 1.20 g (98 %) rohes 220b, Schmp. 128.5-131.5°C. Zur Analyse nochmals aus Aceton: 0.80 g (66 %) orangerote Blättchen, Schmp. 131.5-132.5°C.

IR (KBr): 1543, 1484, 1439 cm^{-1}

$C_{17}H_{14}S_2$ (282.4) Ber. C 72.29 H 5.00 S 22.71
Gef. C 72.49 H 5.09 S 22.70

215) 3-Dicyanmethylen-4,5-diphenyl-3H-1,2-dithiol 220d (≡176)

1.28 g (3.0 mmol) 60k (X=I) und 0.40 g (6.0 mmol) Malodinitril wurden 1 Stunde auf dem Dampfbad in 30 ml Dimethylsulfoxid erhitzt. Nun wurde in 300 ml Wasser gegossen und mit 2n-NaOH neutralisiert. Der gelbe Niederschlag wurde nach dem Trocknen über Calciumchlorid der SC (Kieselgel/Benzol) unterworfen:

1.) (orangerot) 0.30 g (35 %) 1,2-Trithion 8k

2.) (gelborange) 0.44 (46 %) 220d; aus Ethanol/Methylenchlorid: gelbe Nadeln, Schmp. 218-222°C.

IR (KBr): 2202 (s) (C≡N), 1450, 1440 cm^{-1} (s)

UV ($CHCl_3$): s. Abb. 5, S.155

$C_{18}H_{10}N_2S_2$ (318.4) Ber. C 67.89 H 3.17 N 8.80
Gef. C 68.63 H 3.37 N 8.68

Wird aus Cyclohexan/Methylenchlorid umkristallisiert, so bilden sich gelbe Nädelchen, Schmp. 219-222°C, die offensichtlich ein halbes Mol Cyclohexan gebunden enthalten:

$C_{18}H_{10}N_2S_2 \times 1/2\ C_6H_{12}$
(360.5) Ber. C 69.96 H 4.47 N 7.77 S 17.79
Gef. C 69.79 H 4.29 N 8.04 S 17.69

Vergebliche Versuche, die Verbindungen 220 mit Cyclopropenon 186a [162] in gewünschter Weise umzusetzen

216) 220a [145] und 186a

80 mg (0.30 mmol) 220a und 150 mg (0.73 mmol) 186a wurden 3.5 Stunden in 1 ml o-Dichlorbenzol bei 170°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand der SC (Kieselgel/Benzol) unterworfen: Es trennten sich verschiedene Zonen auf, aus denen jedoch nur nicht kristallisierende Öle erhalten wurden. Lediglich aus der Startzone wurden mit Aceton 50 mg (33 %) 186a zurückgewonnen.

217) 220b und 186a

0.282 g (1.00 mmol) 220b und 0.412 g (2.00 mmol) 186a wurden 1 Woche in 5 ml siedendem Xylol erhitzt. Nach dem Eindam-

pfen i. Vak. wurde der Rückstand mittels SC (Kieselgel/Benzol) aufgetrennt:

1. Fraktion: 0.25 g (70 %) Tolan 215

Aus den restlichen Zonen : keine kristallinen Produkte. Im Dünnschichtchromatogramm war kein Dithiolon 21k zu erkennen.

218) 220d und 186a

0.318 g (1.00 mmol) 220d und 0.412 g (2.00 mmol) 186a wurden 3 Tage in 5 ml absol. Xylol rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 0.25 g (79 %) 220d abfiltriert. DC der Mutterlauge ließ als kräftigste Zonen 2 Substanzen erkennen, deren R_F-Werte mit denen von 220d und dem Dithiolon 21k übereinstimmten. Da die vielen anderen noch vorhandenen Produkte dagegen eine wesentlich geringere Konzentration aufwiesen, wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Umsetzungen von Cyclopropenonen mit stickstoffhaltigen Heterocyclen

219) Umsetzung von 186a mit 5-Phenyl-1,2,4-dithiazol-3-thion 224 [147]: 1,2-Dithiolon 21k und 2,5-Diphenyl-3,4-diaza-1,6,6aλ^4-trithiapentalen 228

0.211 g (1.00 mmol) 224 und 0.412 g (2.00 mmol) 186a wurden 6 Stunden in 5 ml absol. Xylol rückfließend erhitzt und wie bei 217) weiterverarbeitet:

1.) (rot) 0.08 g Öl

2.) (rotbraun) 0.05 g Öl; Behandeln mit 2 ml Aceton: 0.01 g (6.5 %) 228

3.) (orangerot) 0.10 g (47 %) 224 zurück

4.) (hellgelb) 0.10 g (70 %) 1,2-Dithiolon 21k

5.) (aus Startzone, mit Aceton) 0.15 g (36 %) 186a zurück

220) Umsetzung von Cyclopropenon 186a mit Isothiazolin-5-thion 226a: 2-(1-Benzylimino-1-phenyl-2-propyliden)-5,6-diphenyl-1,3-dithiin-4-on 231aA bzw. 231aB

0.595 g (2.00 mmol) 226a [169] und 0.412 g (2.00 mmol) 186a wurden 4.5 Stunden in 10 ml Toluol bei 80°C erhitzt und wie bei 217) weiterverarbeitet:

1.) (blaßgelb) 0.02 g Öl

2.) (lange, gelbe Zone) 0.50 g gelbes Öl; aus Aceton: 0.21 g 231a als feine, gelbe Nädelchen.

Die Säule wurde anschließend mit Methylenchlorid eluiert, das Eluat, zusammen mit der Mutterlauge der Umkristallisation, eingedampft und der Rückstand dünnschichtchromatographisch (Benzol/Kieselgel) aufgetrennt: weitere 0.38 g 231a (zusammen 0.59 g (58 %)); gelbe Nädelchen (Aceton), Schmp. 149-150°C.

IR (KBr): 1637 cm^{-1} (C=O)

MS (70 eV): m/e = 503 (1 %, M^+), 443 (2 %, M^+-COS), 297 (7 %, $(226a)^+$), 270 (6 %, $(21k)^+$), 178 (41 %, Tolan$^+$), 91 (100 %, Tropylium-kation)

$C_{32}H_{25}NOS_2$ (503.6) Ber. C 76.31 H 5.00 N 2.78 S 12.73
Gef. C 76.24 H 5.05 N 2.69 S 12.77

221) Umsetzung von Cyclopropenon 186a mit Isothiazolin-5-thion 226b: 1,2-Trithion 8g, 1,2-Dithiolon 21k, 1,3-Oxazinon(?) 233a, Bis-2,4-(1-oxo-2-phenylethyliden)-1,3-dithietan 235 und 2-(1-Oxo-2-phenyl-2-ethyliden)-4-(1-oxo-1,2-diphenylethyliden)-1,3-dithietan 236

Aus 0.57 g (2.0 mmol) 226b [170] und 0.41 g (2.0 mmol) 186a wurde eine konzentrierte Methylenchlorid-Lösung hergestellt, die 3 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt wurde, wobei sie dunkelbraun wurde. SC (Kieselgel/Methylenchlorid) lieferte aus dem schnellaufenden Eluat, das nach dem Eindampfen mit Aceton behandelt wurde, 0.10 g (31 %) 235 als zitronengelbe Nädelchen, Schmp. ca. 210°C bei langsamem, ca. 230°C bei schnellem Aufheizen, jeweils unter Zers.

IR (KBr): 1654 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = 250 (4.2), 412 nm (4.4)

MS (70 eV): m/e = 324 (11 %, M^+), 295 (2 %, M^+-HCO), 162 (8 %, $M^+/2$), 134 (100 %, $Ph(H)C{=}C{=}S^+$)

Aus der sehr langsam laufenden, gelben Zone: 0.38 g (35 %) 233a; feine orangegelbe Kriställchen (Aceton), Schmp. 184-185°C.

IR (KBr): 1667 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgε) = 251 (4.3), ca. 282 (4.0) Schulter, 407 nm (4.2)

MS (70 eV): m/e = 473 (10 %), 368 (32 %, 473-(Ph-CO)), 105 (8 %, $Ph{-}\overset{+}{C}{=}O$), 91 (100 %, $C_7H_7^+$), (M^+ fehlt)

$C_{37}H_{27}NO_2S$ (549.7) Ber. C 80.84 H 4.95 N 2.55 S 5.84
Gef. C 80.66 H 5.08 N 2.54 S 5.75

Die acetonische Lösung des schnellaufenden Eluats (aus dem 235 isoliert worden war) wurde eingedampft und erneut der SC (Kieselgel/Schwefelkohlenstoff) unterworfen. Es bildeten sich 4 Zonen. Aus der 3. und 4. Zone (beide gelb) wurden

wenige mg 236 als gelbe Nadeln (Aceton) erhalten, Schmp. 158-161°C (Zers.).

IR (KBr): 1629 cm^{-1} (C=O)

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = 255 (4.2), 340 (4.2), ca. 380 nm (3.9) (Schulter)

MS (70 eV): m/e = 400 (9 %, M^+), 372 (64 %, M^+-CO), 238 (94 %, M^+-Ph(HCO)C=C=S), 210 (100 %, 238-CO), 178 (26 %, 238-COS (Tolan$^+$)), 121 (22 %, Ph-$\overset{+}{C}$=S)

$C_{24}H_{16}O_2S_2$ (400.5) Ber. C 71.97 H 4.03 S 16.01
Gef. C 71.51 H 4.11 S 15.76

235 und 236 lösen sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

Durch Eluieren der Säule mit Benzol wurden noch Spuren von 8g und 0.15 g (28 %) 1,2-Dithiolon 21k isoliert.

222) Umsetzung von Methyl-phenyl-cyclopropenon 203 mit 226a: Verbindung 234 und 1,3-Oxazinon (?) 233b

0.60 g (2.0 mmol) 226a[169] und 0.30 g (2.1 mmol) 203 wurden in 10 ml Toluol unter kurzem Erwärmen gelöst, dann 5 Stunden bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 5 ml Aceton aufgenommen, wobei 0.07 g (8.7 %) der unbekannten Substanz 234 als gelber Festkörper ungelöst blieben. Aus Chloroform: gelbes Kristallpulver, Schmp. 213-214°C.

IR (KBr): 1379, 1300 cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max}(lg\varepsilon)$ = ca. 253 (4.1), ca. 292 (3.6) Schultern, 408 nm (4.7)

MS (70 eV): m/e = 91 (100 %, Tropyliumkation), M^+ ist nicht zu erkennen

$C_{44}H_{38}N_2O_5S_4$ (803.0) Ber. C 65.80 H 4.77 N 3.49 S 15.97
Gef. C 65.18 H 4.74 N 2.77 S 15.91

Die acetonische Lösung wurde nach Eindampfen an einer Kieselgelsäule (Methylenchlorid/Essigester 15:1) chromatographiert. Das schnellaufende Eluat (0.20 g) enthielt laut DC eine Vielzahl von Produkten und wurde verworfen. Aus der nachfolgenden, gelben Zone: 0.10 g 233b (gelbes Öl); aus Aceton:0.07 g (8 %) gelbe Nadeln, Schmp. 168-169°C.

IR (KBr): 1692 (C=O), 1314, 1193 cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): λ_{max}(lgϵ) = ca. 262 (3.8), ca. 305 (3.4) Schultern, 411 nm (4.2)

MS (70 eV): m/e = 425 (8 %, M^+), 382 (41 %, M^+-CH_3CO), 91 (100 %, $C_7H_7^+$), 43 (15 %, $CH_3-\overset{+}{C}O$)

$C_{27}H_{23}NO_2S$ (425.5) Ber. C 76.20 H 5.45 N 3.29 S 7.54
Gef. C 76.15 H 5.37 N 3.22 S 7.15

223) Umsetzung von 186a mit dem Isothiazolin-3-thion 237: Tolan 215, 1,2-Dithiolon 21k und 4-Methyl-2,3,5,6-tetraphenylfuro[3,2-b]pyrrol 239

0.283 g (1.00 mmol) 237[171] und 0.412 g (2.00 mmol) 186a wurden 4 Stunden in 1.5 ml o-Dichlorbenzol bei 170°C erhitzt. Nun wurden weitere 0.050 g (0.24 mmol) 186a hinzugefügt und 2.5 Stunden weitererhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand der SC (Kieselgel-Schwefelkohlenstoff) unterworfen:

1.) (farblos) 0.15 g (38 %) 215

2.) (gelb) 0.01 g (3.4 %) 239; gelbliche, fast farblose

Nadeln (Aceton), Schmp. 222.5-224°C

MS (70 eV): m/e = 441 (5 %, $(\underline{240})^+$?) 425 (100 %, M^+)

3.) (hellgelb, langsam laufend) 0.10 g (55 %) 1,2-Dithiolon 21k

4.) (gelb) 0.19 g Öl; durch erneute SC (Kieselgel-Methylenchlorid): 0.09 g (32 %) 237 zurück

D

Zusammenfassung

A. Ausgangsverbindungen

1. Die Stammverbindung 8a der 1,2-Trithione kann jetzt in einfacher und ergiebiger Weise aus käuflichen Malondialdehyd-tetra-alkylacetalen 19 durch Behandeln mit P_4S_{10}/Schwefel erhalten werden. 8a ist auf diese Weise auch aus Ethoxy-acroleindiethylacetal zugänglich; 5-Methyl-1,2-trithion 8b sowohl aus Acetoacetaldehyd-1-dimethylacetal wie aus Diketen.
Die bekannten Synthesen von 1,2-Trithionen 8 aus β-Ketocarbonsäureestern sowie die konventionelle Umwandlung von 1,2-Trithionen in 1,2-Dithiolone 21 wurden verbessert. (Abschnitt I.1.1.)

2. Eine Anzahl neuer 1,2-Dithioliumsalze 9 wird beschrieben. (I.1.1.)

3. Drei Vertreter der bislang unbekannten Verbindungsklasse der 1,2-Dithiol-3-on-tosylhydrazone 61 wurden aus 3-Methylthio-1,2-dithioliumsalzen 60 und Tosylhydrazid hergestellt und in ihre Alkalisalze 62 übergeführt. (I.1.3.1.)

B. Vergebliche Versuche zur Synthese von 1,2-Tetrathiafulvalenen (1,2-TTF) 3

4. Fünf verschiedene Reaktionstypen wurden untersucht, für welche 1,2-Dithiol-3-carbene 4 bzw. Thioacylthioketene 5 als Zwischenstufen postuliert werden können. Sie führten aber nicht zu 1,2-Tetrathiafulvalenen 3, wie dies u.a. für analoge Reaktionen zur Synthese der isomeren 1,3-Tetrathiafulvalene 1 der Fall ist.
Vielmehr entstehen dabei die zugehörigen Thiophthene 26 neben den entsprechenden Trithionen 8. Anhaltspunkte für das Auftreten der gleichen Zwischenprodukte, eben der Carbene 4 bzw. der Thioketene 5, werden aufgezeigt, und Chemismen für die Bildung der Produkte 26 und 8 vor-

geschlagen. (I.1.2.-I.1.6.)

5. Einem formalen (1:1)-Addukt aus Carben 4k und Morpholinocyclohexen (aus 1,2-Dithioliumsalz 9k und dem Enamin) wird die Struktur 54 zugeordnet. Es läßt sich auf chemischem Wege in das 2-(1,2-Dithiol-3-yliden)-cyclohexanon 57 überführen, das auf unabhängige Weise synthetisiert wurde. (I.1.2.3.)

6. Die Entschwefelung des 1,2-Trithions 8k mit Trimethylphosphit liefert neben dem Thiophthen 26k ein formales 1:1 Addukt aus letzterem und Trimethylphosphit, das jedoch nicht aus den Komponenten erhalten werden kann. (I.1.4.2.)

7. Bei der BAMFORD-STEVENS-Reaktion der Alkalisalze 61 der Tosylhydrazone 62 entstehen auch die Azine 63. Daneben wurde das 1,2-Dithiol-3-thionoxid 10k isoliert. (I.1.3.2.)

8. Unter Schwefeleliminierung verläuft auch die Reaktion des 3-Chlor-1,2-dithiolium-chlorids 20k mit Azidionen. Hier unterbleibt jedoch die gewohnte C/C-Verknüpfung zweier 1,2-Dithiolring-Fragmente, und es entsteht ein Disulfid 80a, dessen Struktur durch eine andersartige Synthese festgelegt wurde. (I.1.7.)

C. Synthesen der 1,2-Tetrathiafulvalene (1,2-TTF) 3

9. Die gesuchten 1,2-Tetrathiafulvalene (1,2-TTF) 3 lassen sich auf drei verschiedenen Synthesewegen, bei welchen vermutlich radikalische Schritte beteiligt sind, herstellen:
   a) 3-Chlor-1,2-dithioliumchloride 20 können reduktiv mit Zink, Silber oder Titan(III)-chlorid zu den 1,2-TTF 3 gekoppelt werden.
   b) Bi-1,2-dithiolyle 92 ("3,3'-Dihydro-1,2-TTF") sind nun - außer auf elektrochemischem Weg (C.TH.PEDERSEN [71]) - auch bequem aus 1,2-Dithioliumsalzen 9 durch reduktive Kupplung mit Zink oder Titan(III)-chlorid erhältlich. Ihre Dehydrierung zu den 1,2-TTF gelang erstmals mit Luft,

Selendioxid und Dichlor-dicyan-benzochinon.

c) Auch 3-Methylthio-1,2-dithioliumsalze 60 lassen sich mit Zink unter Bromzusatz in 1,2-TTF überführen. (I.2.)

10. Als Nebenprodukte treten bei den erwähnten Kupplungsreaktionen i.a. Thiophthene 26 und Trithione 8 auf. Bei der Umsetzung von 60k ($X=CH_3SO_4$) mit Zink wurde auch der Zink-Komplex 99, ein stabiles Derivat des unbekannten Trithiobenzoylessigsäuremethylesters, isoliert. (I.2.)

D. Struktur und Reaktionen der 1,2-TTF 3

11. Die Strukturformel 3 der 1,2-TTF wird durch die genannten Synthesen, durch ihre Spektren sowie durch eine Anzahl typischer Reaktionen, wie sie auch die isomeren 1,3-TTF 1 geben, bewiesen. (I.3.1.)
Die nach Struktur 3 mögliche cis-trans-Isomerie wurde in den Fällen 3f und 3h tatsächlich gefunden. Bei 3h lassen sich die Isomeren ineinander umwandeln. (I.3.2.3.)

12. Hervorstechendste Eigenschaft der 1,2-TTF 3 ist ihre Bereitschaft zur schrittweisen Elektronenabgabe. So entstehen mit einer Anzahl unterschiedlichster Elektrophiler, je nach Bedingungen, Dikationen 106 bzw. Radikal-Kationen 108.
Ferner liefern die 1,2-TTF 3 mit Elektronenacceptoren wie Dichlor-dicyan-benzochinon, Tetracyanethylen und Tetracyanochinodimethan Charge-transfer-Komplexe wie die 1,3-TTF. (I.3.2.4.)

13. Das Dikation-Salz 106k (X=Br) komproportioniert mit 1,2-TTF 3k zum Radikal-Kation-Salz 108k. Mit Lithiumethanolat entsteht der zweifache Ether 107a und mit Lithiumhydrid das 1,2-TTF 3k neben Thiophthen 26k. (I.3.2.4.)

14. Die Rhodium- und Platinverbindungen 127 bzw. 131 bilden mit 1,2-TTF 3k neue Komplexe, für die die Strukturen 129 und

132 - mit dem Carben 4k als Liganden - angenommen werden. (I.3.2.4.)

15. Anders als die isomeren 1,3-TTF 1 verlieren die 1,2-TTF 3 bei der Thermolyse ganz allgemein 2 Atome Schwefel und geben die Thiophthene 26. Am Beispiel von 3k konnte diese Entschwefelung auch oxidativ mit Blei(IV)-acetat bewirkt werden, während andererseits aus 3k mit Selendioxid das Thienofuran 187f hervorging. (I.3.2.2. und I.3.2.4.) Phosphite entschwefeln das Tetrasulfid 3k zu einem Disulfid, dem wahrscheinlich die Struktur des Bis-thiets 137 zukommt. Es isomerisiert sich thermisch zum Thiophthen 26k. (I.3.2.5.)

16. Die 1,2-TTF 3k und 3h sind ihrem chemischen Verhalten nach (Ausbleiben von Reaktionen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, Iso(thio)cyanaten, Aziden sowie mit elementarem Schwefel), entsprechend der Klassifizierung von D.L. COFFEN [84], nicht als "elektronenreiche Olefine" zu bezeichnen. Andererseits zeigt die Abreaktion des 1,2-TTF 3j mit Schwefel zum Trithion 8j, daß sich diese formale Systematik nicht auf die gesamte Verbindungsklasse der 1,2-TTF 3 übertragen läßt. (I.3.2.4.)

E. 1,2-Dithiol-3-thion-S-oxide 10

17. 1,2-Trithione 8 können bei behutsamer Behandlung mit Persäuren in die bisher unbekannten 1,2-Dithiol-3-thionoxide 10 übergeführt werden. Diese sind als die primären Oxidationsprodukte bei der Herstellung der 1,2-Dithioliumsalze 9 nach E. KLINGSBERG [8] anzusehen. (II.2.)
Das bei diesem Verfahren vermutlich als nächsthöheres Oxidationsprodukt von 8k auftretende Sulfen 14k konnte nicht direkt nachgewiesen werden. Die Natur der Produkte, die bei der Weiteroxidation von 10k entstehen bzw. die Stoffbilanzen, machen die intermediäre Beteiligung von 14k

wahrscheinlich. Entsprechendes gilt für die Umsetzung von 10k mit Chloramin T. (II.4.2.)

18. Aus vergleichenden ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Untersuchungen von Sulfin 10a und Trithion 8a geht hervor, daß die Elektronendichte im Dithiolring bei den Sulfinen 10 größer ist als bei den 1,2-Trithionen. (II.3.2.)

19. Bei der Thermolyse von 10k entsteht das Trithion 8k, das 1,2-Dithiolon 21k und Schwefeldioxid. Entsprechend der Produktbilanz wird ein Zerfalls-Mechanismus diskutiert. (II.4.1.)

20. Anders als das 1,2-Trithion 8k geht das Sulfin 10k mit der elektronenarmen Dreifachbindung von Acetylendicarbonsäureestern in siedendem Benzol keine Cycloaddition ein. Es reagiert jedoch mit der elektronenreichen Acetylenbindung des Inamins 165 zum Addukt 170, dessen Thermolyse die Disulfide 171 und 172 sowie das Thiosulfonat 173 liefert. (II.4.3.2. und II.4.3.3.)

21. Die Umsetzung von 10k mit Morpholinocyclohexen wurde untersucht. (II.4.3.3.)

22. Mit Zinn(IV)-chlorid bzw. Tetrakis-triphenylphosphinplatin(0) bildet das Sulfin 10k Komplexe. (II.4.4.)

F. Die Reaktionen von Cyclopropen(thi)onen mit 1,2-Trithionen 8, 3-Imino-1,2-dithiolen 213 und Isothiazol-Verbindungen wie 226 und 237 wurden untersucht.

23. Der Reaktionsablauf wird sehr stark durch das Substitutionsschema dieser schwefelhaltigen Heterocyclen bestimmt.

24. 1,2-Trithione 8 addieren Diphenylcyclopropenthion 27a unter gleichzeitiger Abgabe von einem bzw. zwei Schwefelatomen zu 1,2-Dithiinen 28 und Thiophthenen (26k und 185). Über-

schüssiges Thion 27a fungiert dabei als Schwefelacceptor und gibt Trithion 8k. (III.1.)

25. Analog reagieren Cyclopropenone 186 mit in 4- und 5-Stellung disubstituierten 1,2-Trithionen 8 zu Thieno[3,2-b]furanen 187 und den den Cyclopropenonen entsprechenden 1,2-Dithiolonen 21. Neben diesen treten auch 1:1-Addukte der Reaktanten auf, denen die Struktur von 1,3-Dithiin-4-onen 188 zugeordnet wird. (III.2.1.-III.2.3.)

26. Bei in 4-Position unsubstituierten 1,2-Trithionen verläuft die Reaktion mit Cyclopropenonen komplizierter. Zwar entstehen auch hier die den letzteren entsprechenden 1,2-Dithiolone 21, daneben aber violette Verbindungen 208, die nach dem Schema (2 Mol Trithion + 1 Mol Cyclopropenon-3S ⟶ 208) entstanden sind. (III.2.4.)

27. Den 1,2-Trithionen 8 analog, die mit Cyclopropenonen 186 Thienofurane 187 bilden, liefern 3-Imino-1,2-dithiole 213 mit letzteren Furo[3,2-b]pyrrole 214. Die Analogie erreicht aber ihre Grenze bei den 3-Methylen-1,2-dithiolen vom Typ 220, welche mit Cyclopropenonen 186 nicht mehr reagieren. (III.3.)

28. Die orientierende Untersuchung der Umsetzungen von Cyclopropenonen 186 mit den Isothiazol-Derivaten 226 und 237 zeigt, daß auch hier mit ähnlichen Reaktionsabläufen gerechnet werden kann, wie sie bei den Reaktionen mit Trithionen 8 auftreten. (III.4.)

E

Literaturverzeichnis

1 W.R.H.HURTLEY und S.SMILES,J.Chem.Soc. 1926,1821,2263

2 J.P.FERRARIS,D.O.COWAN,V.WALATKA jr. und D.H.PERLSTEIN, J.Am.Chem.Soc. 95,948 (1973)

A.F.GARITO und A.J.HEEGER,Acc.Chem.Res. 7, 232 (1974)

3 G.SEYBOLD und C.HEIBL,Chem.Ber. 110, 1225 (1977)

4 H.BEHRINGER und H.KNAB,unveröffentlichte Versuche, 1969

5 H.PRINZBACH,E.FUTTERER und A.LÜTTRINGHAUS,Angew.Chem. 78,492 (1966)

6 E.KLINGSBERG,J.Org.Chem. 28, 529 (1963)

7 J.BIGNEBAT und H.QUINIOU,Bull.Soc.Chim.France, 1972,645

8 E.KLINGSBERG,J.Am.Chem.Soc. 83, 2934 (1961)

9 E.KLINGSBERG,J.Am.Chem.Soc. 84,3410 (1962), 86,5290 (1964)

10 M.NARITA und C.U.PITTMAN,Synthesis 1976,489

11 R.N.WARRENER und E.N.CHAIN,Chem.Ind.(London) 1966,289; 1964,1989; Aust.J.Chem. 23, 51 (1970)

12 A.THUILLIER und J.VIALLE,Bull.Soc.Chim.Fr. 1962,2187

13 F.S.FOWKES und E.W.MC CLELLAND,J.Chem.Soc. 1941, 187

14 B.BÖTTCHER und A.LÜTTRINGHAUS,Liebigs Ann.Chem. 557, 89 (1947)

15 E.KLINGSBERG,J.Am.Chem.Soc. 83, 2934 (1961)

16 A.THUILLIER und J.VIALLE,Bull.Soc.Chim.Fr. 1959,1398

17 M.G.VORONKOV,A.S.BROUN und G.B.KARPENKO,J.Gen.Chem. U.S.S.R. 19,a395 (1949); C.A. 44,1955g (1950)

18 H.QUINIOU und N.LOZAC'H,Bull.Soc.Chim.Fr. 1963,1167

19 Siehe z.B. D.S.BRESLOW und H.SKOLNIK in "Multi-Sulfur and Sulfur and Oxygen Five and Six-Membered Heterocycles", Part One,S.347-385,Interscience Publishers, New York-London-Sydney,1966

20 A.LÜTTRINGHAUS und W.CLEVE,Liebigs Ann.Chem. 575,112 (1952)

21 L.LEGRAND,Y.MOLLIER und N.LOZAC'H,Bull.Soc.Chim.Fr. 1953,327

22 U.SCHMIDT,A.LÜTTRINGHAUS und H.TREFZGER,Liebigs Ann. Chem. 631,129 (1960)

23 P.RAOUL und J.VIALLE,Bull.Soc.Chim.Fr. 1959,187

24 E.MEINETSBERGER,A.SCHÖFFER und H.BEHRINGER,Synthesis 1977,802

25 J.FAUST und R.MAYER,Liebigs Ann.Chem. 688,150 (1965)

26 R.MAYER und J.FAUST,Chem.Ber. 96,2702 (1963)

27 F.BOBERG und W.V.GANTZKOW,Liebigs Ann.Chem. 766,1 (1972)

28 H.PRINZBACH,H.BERGER und A.LÜTTRINGHAUS,Angew.Chem. 77, 453 (1965)

29 vgl. dazu Literaturzitate in Lit. 10

30 D.LEAVER,D.M.MC KINNON und W.A.H.ROBERTSON,J.Chem.Soc. 1965,32

31 A.SCHÖNBERG und M.MAMLUK,Tetrahedron Lett. 1971,4993

32 W.SCHROTH,H.LANGGUTH und F.BILLIG,Z.Chem. 5,353 (1965); Angew.Chem. 79,685 (1967)

33 L.J.BELLAMY, The Infrared Spectra of Organo Sulfur Compounds in "Organic Sulfur Compounds", S.47 (Ed.N.KHARASH) Pergamon Press,Oxford,1961

34 R.ZAHRADNIK und J.KOUTECKÝ,Collect.Czech.Chem.Commun. 28,1117 (1963); Tetrahedron Lett. 1961,632

35 C.GUIMON,D.GONBEAU,G.PFISTER-GUILLOUZO,K.BECHGAARD, V.D.PARKER und C.TH.PEDERSEN,Tetrahedron 1973,3695

36 H.PALMER und R.H.FINLEY,Tetrahedron Lett. 1972,4165

37 G.BERGSON,Arkiv Kemi 19,181 (1962)

38 W.A.PRYOR ,"Mechanisms of Sulfur Reactions", S.60, Mc Graw-Hill, New York, 1962

39 H.MONTI und M.BERTRAND,Tetrahedron Lett. 1969,1253

40 H.WYNBERG,H. van DRIEL,R.M.KELLOGG und J.BUTER,J.Am. Chem.Soc. 89,3487 (1967)

H.WYNBERG,R.M.KELLOGG,H. van DRIEL und G.E.BEEKHUIS, J.Am.Chem.Soc. 89,3489 (1967); ibid 89,3501 (1967)

41 G.SCHEROWSKY und J.WEILAND,Liebigs Ann.Chem. 1974,403

42 E.CAMPAIGNE in "The Chemistry of the Carbonyl-Group", S. 936, Herausgeber S.PATAI; Interscience Publishers, London, 1966

43 F.ARNDT und W.WALTER,Chem.Ber. 94,1757 (1961)
M.STAVAUX und N.LOZAC'H,Bull.Soc.Chim.Fr. 1967,3557

44 G.OPITZ,H.HELLMANN und H.W.SCHUBERT,Liebigs Ann.Chem. 623,117 (1959)

45 R.PINEL,Y.MOLLIER und N.LOZAC'H,Bull.Soc.Chim.Fr. 1967, 856

46 E.KLINGSBERG,J.Am.Chem.Soc. 85,3244 (1963)

47 W.KIRMSE, Carbene Chemistry, S.29,Acad.Press,New York and London,1971

48 M.JONES und R.A.MOSS,Carbenes, Vol.1,S.1, John Wiley and Sons,New York,London,Sidney,Toronto,1973

49 E.K.FIELDS,J.Am.Chem.Soc. 77,4255 (1955)

50 M.G.VORONKOV und V.UDRE,Khim.Geterotsikl.Soedin.; Akad.Nauk.Latv.SSSR a) 1965,148 (C.A.63,5581f,(1965)), b) 1966,527 (C.A.66,65344x,(1967))

51 F.BLAZY,J.BONASTRE und G.PFISTER-GUILLOUZO,Bull.Soc. Chim.Fr. 1968,4247

52 Lit. 47, S. 415

53 W.ANDO,Acc.Chem.Res. 10, 179 (1977)

54 M.G.MILES,J.D.WILSON,D.J.DAHM und J.H.WAGENKNECHT, J.Chem.Soc.,Chem.Commun. 1974,751

55 E.M.ENGLER und V.V.PATEL, Tetrahedron Lett. 1976,423

56 J.GOERDELER und W.TELLER, Tetrahedron Lett. 1972,1513

57 E.HÖFT und S.GANSCHOW,J.Prakt.Chem. 314,145 (1972)

58 J.GOERDELER,J.HAAG,C.LINDNER und R.LOSCH,Chem.Ber. 107,502 (1974)

59 Y.POIRIER und N.LOZAC'H,Bull.Soc.Chim.Fr. 1967,2090

60 A.SCHÖNBERG,O.SCHÜTZ und S.NICKEL,Chem.Ber. 61,1375 (1928)

61 M.A.F.ELKASCHEF,F.M.E.ABDEL-MEGEID und A.A.ELBARBARY, Tetrahedron 30,4113 (1974)

62 P.M.WEINTRAUB,Int.J.Sulfur Chem. 8,321 (1973)

63 R.GOMPPER und W.TÖPFL,Chem.Ber. 95,2861 (1962)

64 a) V.MEYER,Ber.Dtsch.Chem.Ges. 21,353 (1888); 23,3535 (1891)

b) C.KELBER und A.SCHWARZ,Ber.Dtsch.Chem.Ges. 45, 137 (1912)

65 N.LOZAC'H und O.GAUDIN,C.R.Acad.Sci. 225,1162 (1947)

66 H.BALLI,Angew.Chem. 76,995 (1964)

67 J.FAUST,H.SPIES und R.MAYER,Z.Chem. 7,275 (1967)

68 S.SCHEITHAUER und R.MAYER,Chem.Ber. 100,1413 (1967)

69 G.A.OLAH und G.K.S.PRAKASH,Synthesis 1976,607

70 J.FAUST und R.MAYER,Z.Naturforsch., Teil B, 22,790 (1967)

71 C.TH.PEDERSEN und V.D.PARKER,Tetrahedron Lett. 1972, 767

72 C.TH.PEDERSEN,K.BECHGAARD und V.D.PARKER,J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1972,430

73 K.BECHGAARD,V.D.PARKER und C.TH.PEDERSEN,J.Am.Chem.Soc. 95,4373 (1973)

74 C.TH.PEDERSEN,Angew.Chem. 86,315 (1974)

75 E.FANGHÄNEL,LE v. HINH und G.SCHUKAT,Z.Chem. 16,317 (1976)

76 R.ZAHRADNIK,P.CARSKY,S.HÜNIG,G.KIESSLICH und D. SCHEUTZOW,Int.J.Sulfur.Chem. C6,109 (1971)

77 L.J.BELLAMY, The Infra-red-Spectra of Complex Molecules, S. 356, London,Mettmen & Co Ltd., New York,John Wiley & Sons,Inc. 1959

78 C.REICHHARDT,Angew.Chem. 77,30 (1965)

79 G.C.LEVY und G.L.NELSON, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists,S.133,Wiley-Interscience,New York, London,Sidney,Toronto,1972

80 C.TH.PEDERSEN und J.MØLLER,Tetrahedron 30,553 (1974)

81 C.TH.PEDERSEN,N.L.HUAMAN und J.MØLLER,Acta Chem. Scand. B28,1185 (1974)

82 R.W.HOFFMANN,Angew.Chem. 80,823 (1968)

83 N.WIBERG,Angew.Chem. 80,809 (1968)

84 D.L.COFFEN,J.Q.CHAMBERS,D.R.WILLIAMS,P.E.GARETT und N.D.CANFIELD,J.Am.Chem.Soc. 93,2258 (1971)

85 F.WUDL,G.M.SMITH und E.J.HUFNAGEL,J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1970, 1543

86 S.HÜNIG,H.SCHLAF,G.KIESSLICH und D.SCHEUTZOW, Tetrahedron Lett. 1969,2271

87 J.H.PERLSTEIN,Angew.Chem. 89,534 (1977)(und hier Lit.)

88 S.HÜNIG,Pure Appl.Chem. 15,109 (1967)

89 F.WUDL,J.Am.Chem.Soc. 97,1962 (1975)

90 Y.UENO und M.OKAWARA,Chem.Lett. 1974,1135

91 F.WUDL,J.Am.Chem.Soc. 97,889 (1975)

92 C.MARSCHALK,Bull.Soc.Chim.Fr. 1952,147

93 E.P.GOODINGS,D.A.MITCHARD und G.OWEN,J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1,1972,1310

94 E.A.PEREZ-ALBUERNE,H.JOHNSON JR. und D.J.TREVOY, J.Chem.Phys. 55,1547 (1971)

95 H.KÖLBL, Dissertation, Universität München,1977

96 G.CAPOZZI,V.LUCCHINI,G.MODENA und F.RIVETTI,J.Chem. Soc. 1975,900

R.WEISS und C.SCHLIERF, Synthesis 1976,323

97 R.W.HOFFMANN und H.HAUSER,Angew.Chem. 76,346 (1964)

98 H.QUAST und S.HÜNIG,Chem.Ber. 99,2017 (1966)

99 W.SCHOSSLER und M.REGITZ,Chem.Ber. 107,1931 (1974)

100 R.W.HOFFMANN und J.SCHNEIDER,Chem.Ber. 100,3698 (1967)

101 H.W.WANZLICK und B.KÖNIG,Chem.Ber. 97,3513 (1964)

102 H.W.WANZLICK,H.J.KLEINER,I.LASCH,H.W.FÜLDNER und H.STEINMAUS,Liebigs Ann.Chem. 708,155 (1967)

103 A.SCHÖNBERG,Ber.Dtsch.Chem.Ges. 58,1793 (1925)

104 D.J.CARDIN,B.ÇETINKAYA,M.J.DOYLE und M.F.LAPPERT, Chem.Soc.Rev. 2,99 (1973); hier weitere Literatur

105 D.J.CARDIN,B.ÇETINKAYA,E.ÇETINKAYA und M.F.LAPPERT, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1973,514

106 D.J.CARDIN,B.ÇETINKAYA und M.F.LAPPERT,Chem.Rev. 72,545 (1972)

107 D.J.CARDIN,M.J.DOYLE und M.F.LAPPERT,J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1972,927

108 D.M.LEMAL,R.H.LOVALD und K.I.KAWANO,J.Am.Chem.Soc. 86,2518 (1964)

109 T.EICHER und J.L.WEBER, Structure and Reactivity of Cyclopropenones and Triafulvenes, in "Topics in Current Chemistry" 57, S.40, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,NewYork 1975

110 B.ZWANENBURG und J.STRATING,Q.Reports on Sulfur Chem. 5,79 (1970)

111 W.A.SHEPPARD und J.DIEKMANN,J.Am.Chem.Soc. 86, 1891 (1964)

112 E.KLINGSBERG,J.Am.Chem.Soc. 86,5290 (1964)

113 R.MECKE,R.MECKE und A.LÜTTRINGHAUS,Z.Naturforsch., Teil B, 10,367 (1955)

114 C.TH.PEDERSEN und J.MØLLER,Acta Chem.Scand. 26,250 (1972)

115 J.F.KING und T.DURST,J.Am.Chem.Soc. 85,2676 (1963)

116 J.F.KING und T.DURST,Can.J.Chem. 44,819 (1966)

117 J.STRATING,L.THIJS und B.ZWANENBURG,Rec.Trav.Chim. 86,641 (1967)

118 B.ZWANENBURG,L.THIJS und J.STRATING,Rec.Trav.Chim. 86,577 (1967)

119 J.P.SNYDER und D.N.HARPP,Int.J. of Sulfur Chem. 2A, 187 (1972)

120 L.CARLSEN,N.HARRIT und A.HOLM,J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1,1976,1405

121 L.CARLSEN,A.HOLM,E.KOCH und B.STILKERIEG,Acta Chem. Scand. B31,679 (1977)

122 W.WALTER und O.H.BAUER,Liebigs Ann.Chem. 1976,1584

123 J.SILHANEK und M.ZBIROVSKY, J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1969,878

124 J.F.KING und T.DURST,Tetrahedron Lett. 1963,585

125 R.F.J.LANGENDRIES und F.C.SCHRYVER,Tetrahedron Lett. 1972,4781

126 E.KLINGSBERG,J.Org.Chem. 31,3489 (1966)

127 S.TAMAGAKI und S.OAE,Tetrahedron Lett. 1972,1159

128 G.KRESZE und A.HORN,Chem.Ber. 100,1655 (1967)

129 S.TAMAGAKI,K.SAKAKI und S.OAE,Bull.Chem.Soc.Jpn. 46, 2608 (1973)

130 H.BEHRINGER und R.WIEDENMANN,Tetrahedron Lett. 1965, 3705

131 D.B.J.EASTON und D.LEAVER,J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1965,585

132 D.B.J.EASTON,D.LEAVER und T.J.RAWLINGS,J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1972,40

133 H.BEHRINGER,D.BENDER,J.FALKENBERG und R.WIEDENMANN, Chem.Ber. 101,1428 (1968)

134 H.DAVY,M.DEMUYNCK,D.PAQUER,A.ROUESSAC und J.VIALLE, Bull.Soc.Chim.Fr. 1966,1150; 1968,2059

135 W.WALTER und O.H.BAUER,Liebigs Ann.Chem. 1976,1598

136 E.JONES und I.M.MOODIE,Tetrahedron 21,2413 (1965)

137 D.H.WILLIAMS und I.FLEMING,Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, S.71 und S.65

138 L.J.BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, S.203, Methuen and Co, Ltd., London, John Wiley and Sons, Inc., New York,1959

139 F.A.COTTON und R.FRANCIS,J.Am.Chem.Soc. 82,2986 (1960)

140 J.J.LEVISON und S.D.ROBINSON,J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1967,198

J.J.LEVISON und S.D.ROBINSON,J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1972,2013

141 G.LABAN,J.FABIAN und R.MAYER,Z.Chem. 8,414 (1968)

142 C.PAULMIER,J.MOREL,D.SEMARD und P.PASTOUR,Bull.Soc. Chim.Fr. 1973,2434

143 J.PANKIEWICZ,B.DECROIX und J.MOREL,C.R.Acad.Sci., Ser. C281,39 (1975)

144 R.BRESLOW,T.EICHER,A.KREBS,R.A.PETERSON und J.POSNER, J.Am.Chem.Soc. 87,1320 (1965)

J.CIABATTONI und G.A.BERCHTOLD,J.Org.Chem. 31,1336 (1966)

145 J.KILGER, Dissertation, Universität München,1970

146 H.HOBERG und J.BARLUENGA MUR,Synthesis 1970,142

147 H.BEHRINGER und D.DEICHMANN,Tetrahedron Lett. 1967, 1013

148 H.BEHRINGER,D.BENDER,J.FALKENBERG und R.WIEDENMANN, Chem.Ber. 101,1428 (1969)

149 J.VIALLE,Q.Rep.Sulfur Chem. 5,151 (1970)

150 P.YATES und T.R.LYNCH,Can.J.Chem. 46,365 (1968)

151 W.BUNGE in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller) 4.Aufl., Bd.I/2,S.765,G.Thieme,Stuttgart 1959

152 A.WEISSBERGER und E.S.PROSKAUER in "Organic Solvents", Bd.VII von Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York,1955

153 M.WEISSENFELS und M.PULST,Tetrahedron Lett. 1968, 3045

154 S.HÜNIG,E.BENZING und E.LÜCKE,Chem.Ber. 90,2838 (1957)

155 P.YATES und T.R.LYNCH,Can.J.Chem. 49,1477 (1971)

156 P.YATES,D.R.MOORE und T.R.LYNCH,Can.J.Chem. 49,1456 (1971)

157 R.GOMPPER,R.SCHMIDT und E.KUTTER,Liebigs Ann.Chem. 684,37 (1965)

158 R.MAYER,S.SCHEITHAUER und D.KUNZ,Chem.Ber. 99,1393 (1966)

159 GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Lithium, Ergänzungsband, S.277,Verlag Chemie,Weinheim/Bergstraße,1960

160 F.EHRENBERGER und S.GORBACH, Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse, S.31, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße,1973

161 F.G.MANN und E.J.CHAPLIN,J.Chem.Soc. 1937,527

162 R.BRESLOW,TH.EICHER und A.KREBS,J.Am.Chem.Soc. 87, 1320 (1965)

163 TH.EICHER und A.M.HANSEN,Chem.Ber. 102,319 (1969)

164 TH.EICHER und K.EIGLMEIER,Chem.Ber. 104,605 (1971)

165 C.PAULMIER,Y.MOLLIER und N.LOZAC'H,Bull.Soc.Chim.Fr. 1965,2463

166 L.A.PAQUETTE,T.J.BARTON und N.HORTON,Tetrahedron Lett. 1967,5039

167 H.AHLBRECHT und S.FISCHER,Tetrahedron 1970,2837

168 Organikum,11.Auflage,S.522,VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,Berlin,1972

169 R.MAYER,H.J.HARTMANN und J.JENTZSCH,J.Prakt.Chem. 31,312 (1966)

170 M.S.CHAUAN,M.E.HASSAN und D.M.MC KINNON,Can.J.Chem. 52,1738 (1974)

171 D.M.MC KINNON und M.E.HASSAN,Can.J.Chem. 51,3081 (1973)

Lebenslauf

1.Dez. 1944	Geboren in Meerane/Sachsen als viertes Kind des kaufm. Abteilungsleiters Fritz Meinetsberger und dessen Ehefrau Antonie, geb. Weidner
Sept. 1950 - April 1955	Besuch der Volksschulen in Laubenzedel/ Krs. Gunzenhausen und München
Sept. 1955 - Juli 1965	Besuch der Ludwigs-Oberrealschule München
20.Juli 1965	Reifeprüfung
Okt. 1965 - April 1967	Wehrdienst bei der deutschen Bundeswehr
SS 1967	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität München
14.April 1969	Diplomchemiker-Vorprüfung
8.Juli 1971	mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung
seit Dez. 1971	Anfertigung der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Behringer
1.Jan. 1972 - 30.Juni 1973	studentische Hilfskraft
1.Juli 1973 - 31. Mai 1974	wissenschaftliche Hilfskraft
seit 1.6.1974	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten